DE L'AMYGDALINE

ET

D'UN PRINCIPE NOUVEAU

TROUVÉ

DANS LES FEUILLES D'UN CERTAIN NOMBRE DE VÉGÉTAUX

THÈSE

Présentée et soutenue à l'École supérieure de Pharmacie de Paris
le 11 août 1877

Pour obtenir le diplôme de pharmacien de première classe

PAR

CHARLES BOUGAREL

Né à Clermont-Ferrand (Puy-de-Dôme)

Ex-interne, lauréat des hôpitaux de Paris
(Mention honorable, 1873. — Médaille d'argent, 1875)
Ex-aide de clinique de la Faculté de médecine.
Membre de la Société chimique de Paris.
Secrétaire général de la Société d'émulation pour les sciences pharmaceutiques.

PARIS
IMPRIMERIE VICTOR GOUPY
RUE DE RENNES, 71

1877

DE L'AMYGDALINE

ET

D'UN PRINCIPE NOUVEAU

TROUVÉ

DANS LES FEUILLES D'UN CERTAIN NOMBRE DE VÉGÉTAUX

THÈSE

Présentée et soutenue à l'École supérieure de Pharmacie de Paris
le 11 *août* 1877

Pour obtenir le diplôme de pharmacien de première classe

PAR

CHARLES BOUGAREL

Né à Clermont-Ferrand (Puy-de-Dôme)

Ex-interne, lauréat des hôpitaux de Paris
(Mention honorable, 1873. — Médaille d'argent, 1875)
Ex-aide de clinique de la Faculté de médecine.
Membre de la Société chimique de Paris.
Secrétaire général de la Société d'émulation pour les sciences pharmaceutiques.



PARIS
IMPRIMERIE VICTOR GOUPY
RUE DE RENNES, 71

1877

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE
DE PARIS

MM. CHATIN, Directeur.
BUSSY, Directeur honoraire.

ADMINISTRATEURS

MM. Chatin, Directeur.
Baudrimont, Professeur.
Riche, id.

PROFESSEURS

MM. Chatin	Botanique.
A. Milne-Edwards	Zoologie.
Chevalier	Pharmacie galénique.
Planchon	Histoire naturelle des médicaments.
Bouis	Toxicologie.
Baudrimont	Pharmacie chimique.
Riche	Chimie inorganique.
Le Roux	Physique.
Jungfleisch	Chimie organique.

PROFESSEURS DÉLÉGUÉS DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE

MM. Regnauld.
Baillon.

PROFESSEUR HONORAIRE : M. Berthelot.

AGRÉGÉS EN EXERCICE

MM. Bouchardat.
Bourgoin.
MM. J. Chatin.
Marchand.

M. CHAPELLE, *Secrétaire*.

A LA MÉMOIRE DE MON PERE

A MA MÈRE

A MON FRÈRE

A MES ANCIENS COLLÈGUES
De l'hôpital de la Pitié.

A MES AMIS

A M. BARGOIN

Mon premier maître en pharmacie, à Clermont-Ferrand. (P.-de-D.)

A. M. PERSONNE

Docteur ès science, pharmacien en chef de l'hôpital de la Pitié, membre de l'Académie de médecine.

A M. LE Dr LASÈGUE

Professeur de la Faculté de médecine.— Membre de l'Académie de médecine

A M. CHATIN

Directeur de l'École de pharmacie. — Membre de l'Académie de médecine.

A M. BOURGOIN

Pharmacien en chef de l'hôpital des enfants.
Professeur agrégé de l'École de pharmacie.

INTRODUCTION



Lorsque nous avons entrepris ce travail, notre intention était de rassembler en une monographie complète tout ce qui avait été fait jusqu'à cette époque pour l'étude de l'amygdaline, de déterminer d'une façon précise les lois de sa décomposition par les agents chimiques et physiologiques, d'étudier les rapports qui existent entre le corps cristallisé contenu dans les diverses amandes amères et le produit analogue fourni par les parties vertes de certains végétaux, enfin de poursuivre aussi loin que le permettrait notre faible savoir, la connaissance des propriétés de cet intéressant glucoside et celles de l'acide amygdalique son dérivé.

Notre cadre était vaste et nous comptions passer un long temps à le remplir.

Dans le cours de ces recherches, notre attention ayant été détournée par la découverte d'un produit que nous croyons nouveau, nous avons oublié le sujet principal de notre étude et nous nous sommes attaché à isoler ce corps et à connaître ses propriétés.

Nous pensions alors pouvoir à notre aise revenir à l'étude de l'amygdaline, mais des circonstances indépendantes de notre volonté nous obligent aujourd'hui à présenter le résultat actuel de nos recherches.

Nos juges trouveront assurément qu'une bien faible partie

du programme primitif a été remplie, que nous avons poussé bien peu loin l'étude du corps que le hasard nous avait fait rencontrer. Mais nous les prions de ne voir dans ces pages que l'ébauche de travaux que nous nous efforcerons de poursuivre par la suite, et nous réclamons en ce moment leur indulgence.

Ces recherches ont été faites dans le laboratoire de M. A. Petit (pharmacie Mialhe), qu'il reçoive ici mes remerciements).

AVANT-PROPOS

Je divise ce travail en deux parties.

Dans la première je m'occupe de l'amygdaline. Là, j'ai réuni la majeure partie des faits connus déjà ; ayant contrôlé un certain nombre d'entre eux, j'indique les phénomènes que j'ai pu moi-même observer.

Il est un point sur lequel j'espérais m'arrêter, c'est l'étude physiologique du glucoside, c'est-à-dire son apparition et sa disparition dans les diverses parties des végétaux qui le renferment. Malheureusement le temps que j'avais à dépenser à cette étude était court et j'ai été rapidement dépassé de ce côté par M. Portes, pharmacien en chef des hôpitaux, qu'une étude générale et des plus intéressantes de la vie de l'amande avait amené à traiter le même sujet. Ses données serviront dans l'avenir pour la poursuite de mon but.

Dans la seconde partie je présente un produit résineux inconnu jusqu'à ce jour (je le crois du moins). Des recherches bibliographiques aussi étendues qu'il était possible m'ont démontré que Berzélius dans l'étude de la matière colorante du pyrus communis avait aperçu au microscope des grains cristallins qui doivent être identiques à ceux que j'ai retirés des feuilles de laurier-cerise, de poirier, de pommier, d'amandier, de cognassier, de sycomore, de jaborandi et d'un certain nombre d'autres végétaux. Mais ce chimiste et tous ceux qui

se sont occupés de l'étude des produits divers contenus dans les organes verts des végétaux ont rejeté cette substance mêlée à bien d'autres, les uns sous le nom de résine, d'autres sous celui de matière grasse.

Mon produit semblant exister dans la majeure partie des organes foliacés, je me suis permis, après avoir étudié ses propriétés et sa constitution, de lui donner le nom *d'acide phyllique*. Dans des études ultérieures je me propose de le rechercher dans la série végétale et d'établir les modifications que peut lui imprimer la décomposition par enfouissement des cellules qui le renferment, de voir quels rapports existent entre ce corps, ses produits de combustion, et les principes carburés de composition complexe contenus dans la tourbe e les lignites.

PREMIÈRE PARTIE

DE L'AMYGDALINE

OU

DIGLUCOSIDE BÉNZYLALO-CYANHYDRIQUE

$$C^{40}H^{27}AzO^{22} =$$

$$C^{12}H^{8}O^{8}\,(C^{12}H^{12}O^{12})\,C^{14}H^{6}O^{2}\,(C^{2}HAz).$$

CHAPITRE PREMIER.

HISTORIQUE.

L'amygdaline a été découverte par Robiquet et Boutron Charlard.

Le 31 mai 1830, ces chimistes présentaient un mémoire indiquant :

1° Que toute l'essence que l'on peut retirer des amandes amères peut être convertie à l'air ou dans des cloches à oxygène en un acide dont il n'existe nulle trace dans l'essence venant d'être distillée.

2° Que cette huile volatile ne préexiste pas dans cette partie du fruit, l'addition d'eau étant nécessaire à sa formation.

3° Que l'on peut retirer des amandes amères une substance particulière, blanche, inodore, inaltérable à l'air, d'une saveur amère, semblable à celle des amandes, très-soluble dans l'alcool et cristallisant par refroidissement en courtes aiguilles,

donnant de l'ammoniaque, si on la chauffe avec de la potasse, répandant par l'action de la chaleur seule une odeur agréable d'aubépine.

C'est à ce corps qu'ils donnèrent le nom d'amygdaline. Ils montrèrent qu'il est associé dans le tourteau d'amandes à une matière sucrée, à de la gomme, à une matière résineuse, enfin à une substance *animale*, c'est-à-dire albuminoïde, l'*Emulsine*.

L'amygdaline était bien pour eux la cause de l'amertume des amandes, mais ils émirent l'opinion que c'était *un des éléments qui constituent l'huile volatile*. Ils pensaient que l'alcool bouillant en réagissant sur les parties constituantes de l'essence détruisait un principe très-volatil et formait ainsi l'amygdaline.

Cinq ans plus tard, Liebig et Wœhler démontrèrent que cette hypothèse était fausse, que le glucoside, loin d'être le résultat d'une manipulation, existe tout formé dans les amandes des fruits. Leur travail fit connaître la vraie composition de ce nouveau corps organique et les relations qui existent entre lui et l'essence d'amandes amères.

Henry fils et Plisson en firent les premiers l'analyse organique qui fut répétée par Liebig et Wœhler et plus tard par Chiozza.

Wicke, en 1852, découvrait dans un certain nombre de feuilles de Prunus et de Sorbus une substance non cristallisée pouvant par sa décomposition fournir de l'acide cyanhydrique et de l'essence d'amandes amères.

Winckler lui donna le nom d'amygdaline amorphe.

Un nombre assez considérable de savants dont nous aurons occasion de citer les noms étudièrent ce principe.

Enfin Lehmann de Dorpat publiait, il y a trois ans, un travail remarquable (1) sur les rapports qui peuvent être établis

(1) Nous devons à M. le docteur Méhu la communication de ce travail et de la traduction résumée qu'il en a faite. Nous le remercions ici de son obligeance.

entre l'amygdaline cristallisée et le produit amorphe ; le second étant pour lui chimiquement différent du premier.

Nous nous occuperons d'abord du produit cristallisé réservant pour un chapitre spécial l'étude du produit amorphe.

CHAPITRE II.

PRÉPARATION.

Robiquet et Boutron retirèrent l'amygdaline des amandes amères de la façon suivante :

Ils privèrent, de la matière grasse qu'elles contiennent, les amandes sèches et pulvérisées, par plusieurs lixiviations à l'éther, puis firent bouillir la poudre avec de l'alcool concentré ; après filtration cette solution contenant la matière sucrée, l'amygdaline, une petite quantité de résine et de matière grasse fut évaporée en consistance sirupeuse. Ce résidu fut mis en contact et agité avec 6 volumes d'éther. Après quelque temps de repos il s'était formé trois couches : la plus élevée était la solution éthérée de résine et de matière grasse, la couche inférieure visqueuse, ambrée, renfermait la matière sucrée ; enfin l'intermédiaire, demi-solide, d'un blanc mat, était formée par l'amygdaline. Cette couche séparée fut dissoute à chaud dans l'alcool, qui, après évaporation partielle, laissa cristalliser de belles aiguilles blanches.

Quelques modifications furent apportées à ce mode d'obtention.

D'après Liebig et Wœhler on fait bouillir à deux reprises, dans de l'alcool à 94 ou 95°, les amandes amères privées de l'huile par expression. Les liqueurs sont ordinairement troublées par de la substance grasse tenue en suspension ; on les abandonne au repos et, quand elles se sont éclaircies, on sépare

l'huile par décantation. La solution alcoolique est réduite par distillation à 1/6 de son volume. Ce sirop laisse quelquefois cristalliser une petite quantité d'amygdaline ; dans tous les cas, il est agité avec la moitié de son volume d'éther qui précipite tout le glucoside. Ces cristaux sont exprimés dans des feuilles de papier buvard, lavés encore à l'éther pour enlever les dernières traces de matière grasse, enfin purifiés comme plus haut par plusieurs cristallisations dans l'alcool concentré et bouillant.

Liebig et Wœhler donnèrent encore une autre méthode. L'amygdaline n'étant pas décomposable par la levure de bière, ils débarrassèrent, par la fermentation, le résidu sirupeux de la distillation alcoolique, de tout le sucre qu'il contenait ; après évaporation, l'extrait traité par l'alcool bouillant et filtré abandonna des cristaux presque purs d'amygdaline.

Le premier de ces procédés est un peu plus coûteux, mais donne un rendement plus considérable. Liebig et Wœhler obtinrent ainsi 2, 5 0/0 du poids d'amandes amères sèches employées.

Bette employait de l'alcool plus faible pour le traitement du tourteau, décantait, filtrait, après refroidissement, pour séparer l'huile grasse, distillait tout l'alcool et jetait sur une étamine le résidu : la dissolution aqueuse au bout de 24 heures laissait déposer des cristaux que l'on purifiait ensuite.

Ce procédé est mauvais, il n'épuise pas complétement le tourteau et surtout laisse dans l'eau mère une notable proportion d'amygdaline associée à de la matière grasse et à du sucre. Winckler et Haenlé n'obtinrent par cette méthode que 2, 2 du poids des amandes.

Lehmann débarrasse le tourteau de l'huile grasse par la lixiviation au sulfure de carbone.

J'ai répété tous ces procédés et ai pu constater que celui de Liebig et Wœhler un peu modifié donne de très-bons résultats. C'est celui que j'ai employé généralement dans le traitement

des amandes amères. Opérant, sur des noyaux de cerises, de pêches, de prunes, d'abricots (je crois être le premier à avoir retiré de l'amygdaline cristallisée de ces derniers), j'ai chaque fois débarrassé la poudre de la matière grasse par l'éther, j'ai traité cette poudre à deux reprises par 10 fois en tout son poids d'alcool à 95°. Les liqueurs réunies ont été évaporées, par distillation, beaucoup plus avant que dans les procédés précédents. Je m'arrêtais quand il me restait $\frac{1}{25}$ ou $\frac{1}{30}$ du volume primitif. Ce résidu était alors agité avec un volume d'éther qui lui communiquait une consistance visqueuse et une coloration blanchâtre nacrée. Cet éther qui avait dissous les dernières traces de substance huileuse était remplacé par une nouvelle quantité. Un battage assez vif divisait rapidement la masse ; on voyait alors nager dans le liquide une grande quantité de lamelles cristallines à base rectangulaire complétement incolores. La filtration du liquide décanté sur un tampon de ouate permettait d'obtenir ainsi de prime jet et à un grand état de pureté la majeure partie de l'amygdaline contenue. Cependant il restait une petite masse visqueuse qui avait perdu son éclat nacré et était constituée par du sucre retenant encore peu de produit. Cette masse a été traitée à la température de 60° par de l'alcool absolu. Pendant la trituration elle est devenue de plus en plus friable, bruyante sous l'agitateur. Après deux traitements j'ai eu un résidu sablonneux et un liquide alcoolique contenant tout le reste de l'amygdaline. Je dirai de suite que les grains cristallins dont je viens de parler ne réduisent pas la liqueur de Fehling et dévient à droite le plan de polarisation des rayons de la lumière polarisée : ils sont constitués par du saccharose.

Les liquides alcooliques ont été évaporés en consistance de sirop très-concentré ; par refroidissement, il ne se dépose pas de cristaux, mais le battage avec de l'éther, comme plus haut, laisse immédiatement nager dans le liquide une multitude

de lamelles rectangulaires : il m'est chaque fois resté de très-petites quantités de produit incristallisable, ayant encore la saveur amère et pouvant avec de l'émulsine donner de l'acide cyanhydrique et de l'essence.

Ayant traité de la sorte du tourteau d'amandes amères, j'ai vu qu'après la séparation du sucre par l'alcool absolu et la concentration de la solution alcoolique, il suffisait d'ajouter sur le liquide sirupeux encore un peu chaud une certaine quantité d'alcool à 95° froid pour obtenir la formation des lamelles cristallines. Il n'en a pas été de même dans le traitement des autres amandes ; l'addition d'alcool diluait simplement le liquide sirupeux.

Dans le traitement d'une quantité assez considérable de tourteau, j'ai pu faire une observation que je crois devoir signaler. J'avais employé 4 kilog de tourteau qui avait été soumis à la presse pour l'obtention de l'huile ; j'avais traité cette poudre à 2 reprises différentes par 8 litres chaque fois d'alcool à 95° à la température de l'eau bouillante. Les liqueurs filtrées chaudes avaient été réunies au liquide obtenu par l'expression du marc et le tout distillé de façon à ne plus laisser que deux litres dans l'alambic. Celui-ci ayant été démonté après refroidissement, le liquide qui recouvrait à peine le fond fut transvasé et le bain-marie lavé avec un peu d'alcool que je réunis au résidu de la distillation : le volume total était d'environ 3 litres. Cette liqueur, enfermée dans un vase bouché, fut abandonnée au repos jusqu'au lendemain ; mais alors je constatai la formation de deux couches très-distinctes et de valeur presque égale : l'inférieure, colorée en jaune ambré, était une solution alcoolique d'amygdaline ; la partie supérieure était très-brune, onctueuse au toucher, c'était de l'huile.

Cependant, à la hauteur de ces deux couches, des cristaux très-gros d'amygdaline avaient pris naissance. Connaissant l'insolubilité de l'amygdaline dans les corps gras, ce fait m'étonnait : je séparai les deux parties, je traitai d'après le procédé ordinaire la

couche alcoolique pour en obtenir l'amygdaline et mis à part la partie huileuse. Au bout de quelques jours, je vis cette masse transparente se troubler et de gros cristaux se former sur les parois et tomber au fond du vase. A ce moment, je prélevai une certaine quantité d'huile claire, je la mis au bain-marie bouillant et après une demi-heure je vis que quelques cristaux d'amygdaline s'étaient formés au fond de la capsule et que le liquide avait subi une perte d'environ moitié de son poids ; la partie disparue était de l'alcool. Je m'en suis assuré dans une autre expérience qui m'a donné comme résultat : 32 gr. 35 de liquide huileux ont perdu 17 gr. 44. Cette expérience était faite il y a six mois environ. Depuis, l'huile a continué à déposer des cristaux qui ont été enlevés au fur et à mesure, et ces jours derniers, renouvelant le dosage de l'huile, j'ai trouvé : 20 gr. 35 ont perdu à la température de 100°, 9 gr. 15. Ainsi pendant ce laps de temps, un volume sensiblement égal d'huile et d'alcool sont restés intimement unis, dissous l'un dans l'autre.

Cependant, la solubilité de l'huile d'amandes dans l'alcool, telle que la donnent les auteurs, et telle que je l'ai vérifiée moi-même, est de 1 pour 12 en poids.

Cette huile, par l'agitation, laisse encore et rapidement déposer des cristaux d'amygdaline; elle est soluble en toute proportion dans l'acool; agitée avec 4 volumes d'eau, elle donne une émulsion qui s'est maintenue pendant plus de 24 heures et se sépare très-lentement. Ayant chassé l'alcool en maintenant longtemps ce mélange huileux au bain-marie, j'ai séparé l'amygdaline qui s'était précipitée; l'huile ainsi purifiée est encore soluble en toutes proportions dans l'alcool ; je m'efforcerai plus tard de découvrir les causes de ce phénomène curieux.

Dans tous les procédés de préparation de l'amygdaline que je viens d'énumérer, l'alcool est le principal véhicule. La cherté de ce liquide m'avait fait rechercher s'il ne serait pas possible

de s'en passer, du moins pour toute la première partie de l'opération.

Ma méthode a été la suivante :

L'eau froide pouvant amener immédiatement la décomposition d'une partie du tourteau, j'ai fait chauffer la poudre dans une étuve à 100° (1) et ai porté de l'eau à l'ébullition ; à ce moment, j'ai jeté par petites parties la poudre dans l'eau bouillante maintenue encore quelque temps à cette température ; c'est à peine s'il y a eu un dégagement sensible d'odeur d'amandes amères.

J'ai dû employer comme eau environ 10 fois le poids du tourteau, la poudre se gonflant singulièrement dans cette opération. La solution filtrée, chaude et réunie au liquide obtenu par expression du marc, a été abandonnée au repos. Ce liquide est légèrement acide ; à la surface vient nager un peu de substance grasse ; dans le fond du vase se sont déposés de petits cristaux octaédriques réguliers que j'ai recueillis et analysés : ils sont formés par de l'oxalate de chaux. Le liquide, débarrassé de la matière grasse, a été filtré, additionné de levure de bière et abandonné pendant trois ou quatre jours à la fermentation. L'opération terminée, la liqueur est de nouveau filtrée, concentrée en consistance sirupeuse, par distillation, afin d'éviter une oxydation des matières colorantes, et ce résidu est traité par l'alcool qui n'en dissout qu'une partie. De cette solution nous avons obtenu une petite quantité d'amygdaline cristallisée; mais la majeure partie du produit est restée à l'état amorphe.

Cette méthode ne m'a donc pas fourni un résultat bien satisfaisant ; cependant, je crois qu'il sera bon de la répéter avec plus de précautions : l'acidité du liquide que j'ai constatée avait peut-être modifié l'amygdaline.

(1) Si on vient à chauffer vers 150° il se dégage une odeur très-forte d'essence d'amandes amères.

Je ne donne pas dans ce chapitre les moyens d'obtention de l'amygdaline dite amorphe. J'en parlerai dans la partie traitant du glucoside retiré des écorces et des organes verts.

CHAPITRE III.

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES.

L'amygdaline qui se sépare de sa solution aqueuse est en belles aiguilles prismatiques, transparentes, partant d'un centre commun et formant des groupes assez volumineux. Ces cristaux se ternissent à l'air. Ils renferment 10,57 p. 100 d'eau qu'ils perdent, à 120°, c'est-à-dire 6HO.

Les auteurs disent qu'ils sont solubles dans 12 parties d'eau à 10°, très-solubles dans l'eau bouillante, solubles dans 904 parties d'alcool, d'une densité égale à 0,819 à la température de 10 degrés et dans 11 parties du même alcool bouillant.

J'ai constaté l'exactitude de ces chiffres et j'ai vu qu'une petite élévation de température modifie sensiblement la solubilité. En effet, j'ai conservé très-longtemps à une température variant de 13 à 15° une solution contenant 1 gr. d'amygdaline pour 9 gr. d'eau.

L'amygdaline cristallise dans une solution alcoolique en lamelles blanches d'un éclat nacré, prismes aplatis à base rectangle ; cette cristallisation est toujours un peu confuse. Pour avoir des cristaux très-nets, il suffit de traiter par de l'éther une solution alcoolique assez concentrée. Les cristaux qui se forment dans ces deux cas contiennent seulement 4HO. L'amygdaline peut cristalliser avec 2HO, ces cristaux se forment par la précipitation en présence d'acide sulfurique. L'amygdaline peut être obtenue anhydre, par sa précipitation dans l'alcool absolu, elle est alors en masses cristallines mamelonnées.

L'amygdaline est complétement insoluble dans l'éther pur, dans le chloroforme, les huiles grasses et volatiles. L'action de la glycérine n'avait pas, je crois, été étudiée. Si l'on triture des cristaux d'amygdaline à 6 éq. d'eau, dans de la glycérine, à poids égal, on voit d'abord ces cristaux disparaître et le liquide devenir incolore, mais au bout de quelques heures, il a pris une apparence nacrée due à la formation d'une multitude de petites lamelles très-régulières semblables à celles qui contiennent 4 éq. d'eau. Si l'on vient à chauffer légèrement, la solution se fait peu à peu et dès lors elle est persistante, même si l'on projette dans le liquide des cristaux à 6 ou à 4 éq. d'eau.

La glycérine me paraît donc le dissolvant le plus grand de l'amygdaline.

Je n'ai pas encore pu isoler suffisamment les cristaux nacrés formés dès le commencement pour pouvoir les étudier.

L'amygdaline est complétement inodore. Sa solution présente d'abord une saveur amère légèrement sucrée, puis au bout de quelques secondes on perçoit un goût spécial tenant de l'acide cyanhydrique et de l'essence d'amandes amères. Je reviendrai sur ce phénomène.

L'amygdaline dévie à gauche le plan de polarisation de la lumière; pour des cristaux desséchés sur de la chaux à 45°, M. Bouchardat a trouvé $\alpha_j = -35,51$.

CHAPITRE IV.

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES.

La lumière n'a aucune action sur ce corps. Il n'est pas volatil. Chauffée à 120°, l'amygdaline abandonne son eau de cristallisation; elle fond d'après Wœhler et Liebig à 200° et devient amorphe. Cette masse portée encore à une tem-

pérature de 125 à 130° fond de nouveau en un liquide clair comme de l'eau de roche ; en allant au delà elle se tuméfie, prend une couleur brune, répand une odeur de caramel ; vers la fin de la calcination on distingue l'odeur de l'aubépine, et enfin celle de la corne brûlée.

L'amygdaline est neutre aux réactifs colorés. Les corps oxydants, tels que le bioxyde de manganèse en présence de l'acide sulfurique, l'acide azotique, l'acide sulfurique décomposent ce corps et produisent de l'essence d'amandes amères, de l'acide benzoïque, de l'ammoniaque, de l'acide formique, tout le glucose étant transformé en son produit d'oxydation

$$C^{40}H^{27}AzO^{22} + 6O = AzH^{3} + C^{14}H^{6}O^{2} + C^{14}H^{6}O^{4} + 6C^{2}H^{2}O^{4}.$$

En particulier, l'acide sulfurique lui communique de prime abord une coloration rouge violacée claire. Le permanganate de potasse donne du benzoate et du cyanate de potasse, en laissant déposer du peroxyde de manganèse.

J'ai essayé l'action de l'eau oxygénée mais n'ai obtenu aucune décomposition. Les acides étendus dédoublent l'amygdaline en acide cyanhydrique, aldéhyde benzoïque et glucose.

$$C^{40}H^{27}AzO^{22} + 2H^{2}O^{2} = C^{14}H^{6}O^{2} + C^{2}AzH + 2C^{12}H^{12}O^{12}.$$

Je signalerai aussi un fait de décomposition que je rattache à l'action oxydante. Dans une de mes expériences, du charbon animal qui avait servi à décolorer une solution alcoolique d'amygdaline ayant été abandonné dans un lieu humide, présenta après quelques jours une odeur très-caractéristique d'essence et d'acide cyanhydrique.

Chiozza dans le laboratoire de Gerhardt a vu que les acides étendus donnaient dans un certain nombre de cas naissance à une réaction plus compliquée ; de l'acide formique prenant ainsi naissance, sans doute par la décomposition de l'acide cyanhydrique.

Si l'on fait bouillir l'amygdaline pendant quelque temps

avec de l'acide sulfurique étendu, il se dégage de petites quantités d'aldéhyde benzoïque et d'acide formique. Si l'on sature la liqueur acide par de la potasse, elle dégage beaucoup d'hydrure de benzoïle. Si on la sature par du carbonate de baryte, on obtient par l'évaporation un sel incristallisable. La liqueur saturée réduit les sels de cuivre. Ludwig opérant avec de l'acide chlorhydrique étendu, a obtenu également de l'acide formique comme produit secondaire. L'acide chlorhydrique fumant colore en jaune puis en brun l'amygdaline. Il se dépose, si on élève la température, une grande quantité d'une matière noire, pulvérulente et terreuse; la solution retient du chlorhydrate d'ammoniaque et de l'acide benzylaloformique. Cette réaction se conçoit aisément, l'amygdaline contient, en effet, comme je le dirai plus loin, les éléments nécessaires à la formation de l'acide bensylaloformique $C^{16}H^{8}O^{6} = C^{14}H^{6}O^{2} + C^{2}H^{2}O^{4}$; et la substance pulvérulente noire est formée de matières ulmiques, produits de décomposition du glucose sous l'influence des acides; il se forme aussi une petite quantité d'acide amygdalique.

L'amygdaline chauffée avec de la potasse, de la soude ou de la baryte, dégage de l'ammoniaque et donne naissance à de l'acide amygdalique.

L'amygdaline pure n'a aucune action sur le liquide cupro-potassique; sa solution aqueuse ne précipite aucun des sels métalliques.

Le chlore sec semble être sans action sur l'amygdaline. Les auteurs ne parlent ni de l'action de l'iode ni de celle du brome.

J'ai recherché l'action de l'iode, et me suis assuré qu'il y a une décomposition très-nette; j'ai observé dans cet examen un fait curieux que je signale, mais sur lequel je n'ai pu m'appesantir. J'ai mis en présence une solution alcoolique d'amygdaline et de la teinture d'iode; le mélange a été pendant quelque temps soumis à l'ébullition jusqu'à décoloration presque

complète. Par refroidissement, le liquide a laissé cristalliser de l'amygdaline en paillettes rectangulaires au milieu desquelles se trouvaient visibles au microscope de très-petites aiguilles irradiées en étoiles. Les eaux mères ayant été évaporées à part, très-doucement; dans une capsule, ont donné un résidu jaune verdâtre, étalé comme un vernis au fond de ce vase. Ce résidu encore chaud, traité par un peu d'eau, a laissé dégager d'abord une odeur piquante, excitant le larmoiement et rappelant étonnamment l'odeur de l'essence de moutarde ; puis au bout de quelques minutes s'est manifestée l'odeur suave d'amandes amères sans mélange de l'odeur de l'acide cyanhydrique. Il y a donc bien décomposition, mais quels en sont les produits? Je me réserve de revenir sur cette étude. N'y aurait-il pas formation d'un éther cyanique iodé analogue à l'éther allylcyanique sulfuré ?

J'ai également constaté que l'hypochlorite de soude et l'hypobromite de soude décomposent l'amygdaline. L'hypobromite de soude mis en contact avec une solution d'amygdaline donne immédiatement naissance à un dégagement d'azote qui n'augmente pas sensiblement avec le temps, mais la solution d'hypobromite se décolore de plus en plus et il doit se former un composé bromé. On perçoit nettement l'odeur d'essence d'amandes amères.

En broyant l'amygdaline avec de la baryte anhydre, et chauffant légèrement, il s'opère une décomposition violente. Il se dégage d'abondantes vapeurs blanches qui se condensent en une huile incolore et odorante différente de l'aldéhyde benzoïque, en même temps il se développe de l'ammoniaque ; le résidu est principalement formé par du carbonate de baryte.

Cette formation d'ammoniaque par l'action d'un alcali a été utilisée par Rieckher pour le dosage de l'amygdaline dans les amandes amères.

Il a établi par des expériences directes que si on fait bouillir une solution aqueuse d'amygdaline avec une solution étendue

de potasse ou de soude, tout l'azote du glucoside peut être recueilli à l'état d'ammoniaque. Pour faire le dosage dans les amandes, il commence par les exprimer entre des plaques chaudes pour les débarrasser de l'huile, puis il traite le tourteau par de l'eau bouillante, les liqueurs clarifiées avec du blanc d'œuf ou de la colle, sont acidulées par un peu d'acide acétique ou d'acide sulfurique étendu. Il se produit ainsi un précipité volumineux qu'on laisse déposer. On le recueille sur un filtre, on le lave à l'eau froide, enfin on le fait bouillir avec une solution étendue de potasse, l'ammoniaque formée est recueillie et dosée dans une liqueur acide d'un titre connu.

Je ne crois pas ce procédé exempt de reproches. En effet, j'ai dit plus haut qu'en traitant le tourteau par l'eau bouillante il y avait toujours quelque faible qu'elle fût, une petite décomposition car on percevait l'odeur de l'acide cyanhydrique; de plus, si la présence d'une matière albuminoïde ajoutée, et restant dans la solution peut donner par l'ébullition avec la potasse un peu d'ammoniaque, je crois que le liquide de lavage du précipité et la liqueur où il s'est formé peuvent encore contenir de l'amygdaline. Ce procédé pourrait servir plutôt pour doser l'amygdaline amorphe des parties vertes des drupacées, mais dans tous les cas je lui préfère un dosage basé sur la quantité de glucose fourni par la décomposition de l'amygdaline en présence du ferment que nous allons étudier, l'Emulsine.

Je me suis reposé sur les faits suivants : l'amygdaline est, dans les amandes, associée à du saccharose et une petite quantité de glucose. Dans les autres parties végétales qui la renferment, elle est unie d'une façon assez intense, comme nous le verrons, avec du glucose réducteur de la liqueur de Fehling.

D'autre part, Schlossberger a établi et dans plusieurs expériences j'ai constaté que l'amygdaline ne pouvait être décomposée par la levure de bière seule, pas plus l'amygdaline cristallisée que l'amygdaline amorphe retirée de certaines feuilles, de quelques écorces, et des pépins de pomme.

J'avais d'abord songé à doser le sucre fourni par la décomposition du glucoside au moyen de la liqueur cupro-potassique mais la réduction présentant dans quelques cas des difficultés, j'ai préféré baser mon dosage sur la fermentation.

Un poids donné d'amygdaline étant mis en présence d'émulsine et de levure de bière donne en 48 heures, dans de bonnes conditions de température, un volume d'acide carbonique répondant aux deux molécules de glucose que renferme le diglucoside.

Pour doser l'amygdaline des amandes ou des feuilles de laurier, par exemple, je fais avec un poids donné un extrait alcoolique qui est divisé en deux parties égales. La solution d'une partie est mise à fermenter avec de la levure; j'ai ainsi le poids du sucre étranger. La seconde, additionnée d'émulsine et de levure, me donne un total représentant le sucre étranger et le sucre de la décomposition amygdalique. La différence des deux dosages indique la quantité de ce dernier (1).

La réaction caractéristique de l'amygdaline est celle qui se produit sous l'influence de l'émulsine ou synaptase, sorte de ferment contenu dans les amandes, je l'étudierai plus loin avec les développements qu'elle comporte.

Il se forme dans ce cas de l'aldéhyde benzoïque, de l'acide cyanhydrique et du glucose.

$$C^{40}H^{27}AzO^{22} + 2H^{2}O^{2} = C^{14}H^{6}O^{2} + C^{2}AzH + 2C^{12}H^{12}O^{12}$$

C'est cette réaction qui a servi à caractériser l'amygdaline amorphe trouvée par Wicke et étudiée par Wenckler dans les feuilles de laurier cerise, de prunier et de sorbier.

(1) Nous devons cependant signaler le fait suivant observé par M. Portes. Cherchant à extraire le principe contenu dans les très-jeunes amandes (mars, avril), et détruisant le sucre par la fermentation, il a vu que l'amygdaline était décomposée par la levure, que tout son sucre était détruit, et le sucre étranger non atteint; le liquide possédait d'une façon des plus manifestes l'odeur cyanique. Aucun de mes produits isolés n'a, avec la levure, donné lieu à un tel phénomène.

La formule de décomposition fournie par Liebig et Wœhler est différente.

$$\underbrace{C^{40}H^{27}AzO^{22}}_{\text{Amygdaline}} = \underbrace{C^{2}AzH}_{\text{Acide cyanhydrique}} + \underbrace{2(C^{14}H^{6}O^{2})}_{\text{Essence d'amandes amères}} + \underbrace{C^{6}H^{7}O^{7}}_{\text{Sucre de raisin}} + \underbrace{2(C^{2}HO^{3}HO)}_{\text{Acide formique}} + 3HO$$

C'est là une formule purement hypothétique et qui ne répond en rien à la vérité.

Il se forme bien dans quelques cas des produits secondaires tels que des traces d'acide formique, mais il n'y a jamais deux équivalents d'essence, et toujours au contraire, deux équivalents de glucose.

D'après Feldhaus, le dédoublement de l'amygdaline ne donne pas lieu directement à la formation de l'acide prussique libre, mais à une combinaison de cet acide et de l'aldéhyde. Cette combinaison très-instable est décomposée en ses éléments par la chaleur. Ce corps peut être obtenu en faisant agir de l'acide chlorhydrique sur de l'essence d'amandes amères impure, c'est-à-dire renfermant de l'acide cyanhydrique; en évaporant au bain-marie et maintenant pendant quelque temps à une température au-dessous de 100°, il se sépare un corps huileux difficilement soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther. Ce corps purifié et séché a pour composition $C^{14}H^{6}O^{2}$ $(C^{2}HAz)$, sa densité est 1.24. Chauffé avec de l'acide chlorhydrique, il donne du chlorhydrate d'ammoniaque et de l'acide amandique $C^{16}H^{8}O^{6}$ (Liebig).

$$C^{14}H^{6}O^{2}\,(C^{2}HAz) + HCL + 2H^{2}O^{2} = C^{16}H^{8}O^{6} + AzH^{4}CL.$$

CHAPITRE V.

ANALYSE ET CONSTITUTION.

L'analyse de l'amygdaline desséchée a été faite à plusieurs reprises.

Les premiers, Henri fils et Plisson trouvèrent :

C =	58,56
H =	7,08
AZ =	3,62
O =	30,72
	99,98

Liebig et Wœhler donnèrent plusieurs résultats :

C =	57,9	52,13	52,01
H =	6	5,90	5,90
AZ =	3,1	»	»
O =	39	»	»

Chiozza obtint pour C = 52,3 — 52,1.
pour H = 6 — 5,9.

Varrentrapp et Will trouvèrent AZ = 3,04 °/₀.

Le calcul théorique indique :

C =	52,51
H =	5,90
AZ =	3,06
O =	38,53
	100,00

La formule rationnelle de l'amygdaline n'a pas encore été donnée. La formule empirique, tirée des chiffres précédents, serait pour le corps desséché $C^{40}H^{27}AZO^{22}$.

D'après Liebig et Wœhler, elle renferme les éléments de l'acide cyanhydrique, de l'essence d'amandes amères et du sucre.

D'après Wœhler, elle contient les éléments d'un atome de $C^{14}H^{5}CyO^{2}$ et deux atomes de gomme.

Piria s'est servi de l'amygdaline, qu'il regarde comme formée de 5 éléments, moins 8 HO pour prouver la vérité de la loi qu'il a formulée ainsi :

« *Si l'on exprime par n, le nombre des groupes conjugués, le produit renfermera tous les éléments des corps générateurs, moins un nombre d'équivalents d'eau qui sera représenté par la formule* 2 (*n*—1). »

Pour deux corps qui se conjuguent, il y aura 2 équivalents d'eau éliminés; pour trois, il y en aura 4; pour quatre, 6; pour cinq, 8.

L'amygdaline peut être envisagée comme formée par la conjugaison de 5 groupes moléculaires perdant en s'unissant 8 équivalents d'eau.

$C^{14}H^{6}O^{2}$	Aldéhyde benzoïque.
$C^{12}H^{12}O^{12}$	Glucose.
$C^{12}H^{12}O^{12}$	Glucose.
$C^{2}H^{2}O^{4}$	Acide formique.
$H^{3}Az$	Ammoniaque.

$$C^{40}H^{35}O^{30}Az - 8\ HO = C^{40}H^{27}AzO^{22}$$

M. Schiff donne pour l'amygdaline la composition abrégée suivante où C = 12 O = 16.

$$C^{12}H^{14}O^{4}\left\{\begin{array}{l}(OH)^{7} = C^{6}H^{7}\left\{\begin{array}{l}O\\(OH)^{4}\\O\end{array}\right.\\ C^{7}H^{6}CN = C^{6}H^{7}\left\{\begin{array}{l}(OH)^{3}\\O\end{array}\right.\end{array}\right.$$

$$C^{7}H^{6}\left\{\begin{array}{l}O\\CN\end{array}\right.$$

et fait entrer en ligne de compte : 1° la transformation en glucose et aldéhyde benzylacocyanhydrique; 2° le rapport entre l'amygdaline et l'acide amygdalique; 3° la formation d'acide amygdalique (acide benzylaloformique de Liebig).

Enfin, M. Berthelot regarde l'amygdaline comme le diglucoside benzylalocyanhydrique.

$$C^{12}H^{8}O^{8}(C^{12}H^{12}O^{12})(C^{14}H^{6}O^{2}[C^{2}HAz]) = C^{40}H^{27}AzO^{22}$$

C'est cette formule que nous avons mise en titre de ces lignes, regardant comme la plus positive la conception de notre illustre chimiste.

Si on remplace encore dans l'acide amygdalique ou diglucoside benzylaloformique, l'acide générateur $C^{16}H^{8}O^{6}$ par son nitrile $C^{16}H^{7}AzO^{2}$ (dérivé d'acide cyanhydrique et d'aldéhyde benzoïque), on a la formule de l'amygdaline.

M. Berthelot a donné un tableau général des métamorphoses de l'amygdaline par simple hydratation : c'est celui des arrangements distincts que la nature ou le chimiste peut réaliser avec 4 principes pris 3 à 3, 2 à 2, 1 à 1.

Soit A l'amygdaline, G le glucose, B l'adélyde benzoïque, F l'acide formique, N l'ammoniaque, en faisant abstraction de l'eau dans les formules on aura

$$A = GBFN$$

et ce système est susceptible des décompositions suivantes

A=N+GBF (acide amygdalique)
A=G+BFN (acide benzylalocyanhydrique)
A=B+GFN
A=F+GBN
A=GF+BN
A=GB+FN
A=G+B+FN (essence d'amandes amères et acide cyanhydrique)
A=G+F+BN
A=G+N+BF (acide benzylaloformique)

A=B+F+GN
A=B+N+FG
A=F+N+GB
A=G+B+F+N Décomposition complète

CHAPITRE VI.

PRODUITS DE DÉCOMPOSITION DE L'AMYGDALINE.

Avant de terminer l'étude chimique pure de ce produit, je crois devoir m'étendre un peu sur l'acide amygdalique, un de ses intéressants dérivés. Je rappellerai ensuite rapidement quelques-unes des propriétés principales des deux composants, essence d'amandes amères et acide cyanhydrique, propriétés qu'il sera utile de connaître pour la suite de cette étude.

SOUS-CHAPITRE PREMIER

DE L'ACIDE AMYGDALIQUE

Acide amygdalique ou diglucoside benzylaloformique

$$C^{12}H^{8}O^{2}(C^{12}H^{10}O^{10})(C^{16}H^{8}O^{6})=C^{40}H^{26}O^{24}$$

Cet acide a été obtenu par Liebig et Wœhler par l'action d'un alcali sur l'amygdaline

$$C^{40}H^{27}AzO^{22}+H^{2}O^{2}=AzH^{3}+C^{40}H^{26}O^{24}$$

L'amygdaline se dissout à froid dans l'eau de baryte sans se décomposer, mais quand on fait bouillir le mélange, il se dégage de l'ammoniaque sans que la solution brunisse. Après avoir maintenu ce mélange à l'ébullition jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'ammoniaque, Liebig et Wœhler précipitèrent l'excès de baryte par un courant d'acide carbonique ; la liqueur filtrée renferme de l'amygdalate de baryte que l'on décompose par l'acide sulfurique faible.

C'est une liqueur légèrement acide qui se dessèche au bain-

marie en une masse gommeuse ; au bout de quelque temps, il se dépose dans ce sirop de petits cristaux.

Cet acide attire promptement l'humidité de l'air en se liquéfiant, il est insoluble dans l'alcool absolu froid ou bouillant, insoluble dans l'éther, un peu soluble dans l'alcool aqueux. Il réduit à chaud les sels d'argent.

Bouilli avec du peroxyde de manganèse, il ne subit pas d'altération ; mais si l'on ajoute au mélange de l'acide sulfurique, l'acide amygdalique et les amygdalates développent de l'acide formique, de l'aldéhyde benzoïque et de l'acide carbonique. Aucun amygdalate n'a encore été obtenu cristallisé ; le sel de baryum seul a été analysé, il renferme $C^{40}H^{25}BaO^{24}+Aq$? On l'obtient par l'évaporation de la solution aqueuse sous la forme d'un résidu gommeux. Ce produit perd de l'eau vers 170° en prenant l'aspect de la porcelaine ; il supporte sans altération une chaleur de 180 à 190°. Le sel d'argent ne peut s'obtenir.

Un mélange de sulfate d'argent et d'amygdalate de baryte précipite de l'argent métallique, déjà à froid et surtout à chaud.

On peut de la sorte argenter des tubes et des ballons.

Le sel de chaux est gommeux. Le sel de zinc s'obtient aussi sous forme gommeuse.

Le sel de plomb est un précipité blanc un peu soluble dans l'eau, qu'on obtient par le mélange d'une solution d'amygdalate de baryte avec une solution d'acétate de plomb ammoniacale.

L'éther amygdalique a été préparé par Wœhler en faisant tomber goutte à goutte dans le gaz chlorhydrique un mélange épais d'alcool et d'amygdaline. C'est un sirop amer plus pesant que l'eau et qui se décompose par la chaleur.

L'émulsive résout l'acide amygdalique en glucose, acide formique et aldéhyde benzoïque.

$$\left\{\begin{array}{l} C^{12}H^{8}O^{8}(C^{12}H^{10}O^{10})C^{16}H^{8}O^{6}+3H^{2}O^{2}=2C^{12}H^{12}O^{12}+C^{16}H^{8}O^{6} \\ C^{16}H^{8}O^{6}=C^{14}H^{6}O^{2}+C^{2}H^{2}O^{4} \end{array}\right.$$

M. Bouchardat a étudié l'action de l'acide amygdalique et des amygdalates sur le plan de polarisation de la lumière polarisée, il a obtenu pour l'amygdaline $\alpha_j = -40,19$

Pour l'amygdalate de chaux $\alpha_j = -41,24$

Pour l'amygdalate de zinc $\alpha_j = -40,48$

L'étude de ce corps est bien loin d'être complète. Ne serait-il pas intéressant de connaître l'action des corps halogènes, de déterminer ses différents sels, d'obtenir des combinaisons éthérées nouvelles. J'avouerai que ces recherches à faire m'avaient un moment séduit et que j'aurais probablement suivi cette étude si je n'avais été entraîné naturellement dans une autre direction.

SOUS-CHAPITRE II

ESSENCE D'AMANDES AMÈRES

Aldéhyde Benzylique ou Bensylol $C^{14}H^{6}O^{2}$.

L'étude de ce corps serait trop vaste si je voulais la faire entière. Je ne signalerai que les particularités qui se rapportent à ce sujet.

C'est encore Liebig et Wœhler qui ont fait connaître la formation, la composition et les principales métamorphoses de l'aldéhyde bensoïque ou hydrure de benzoïle.

Ce corps peut être produit par la métamorphose de plusieurs composés de la série benzoïque : par l'oxydation de l'amygdaline et de l'acide amygdalique par l'acide azotique, de l'acide bensylaloformique, par le péroxyde de manganèse et l'acide sulfurique, du stylbène, de l'aldéhyde et de l'acide cinnamique, de la styracine, etc. Il prend encore naissance par l'oxydation dans certaines conditions de l'albumine, la fibrine, la caséine et la gélatine ; enfin, par la fermentation amygdalique. L'essence d'amandes amères s'obtient par la distillation du tourteau d'amandes avec de l'eau. Les amandes ayant été privées de l'huile, on fait du tourteau une bouillie claire avec

beaucoup d'eau et on laisse en macération pendant 24 heures dans l'alambic où l'on veut distiller. Avant d'opérer, on agite la masse pour qu'elle ne s'attache pas au fond, et il est aussi avantageux d'effectuer la distillation à la vapeur d'eau arrivant au sein de la bouillie. M. Pettenkoffer a indiqué la modification suivante : il met de côté 1/8 du tourteau, traite le reste par l'eau bouillante et ajoute, après refroidissement, la première partie. Cette petite quantité d'émulsive suffit pour opérer la transformation de toute la masse ; on laisse reposer 12 heures et on introduit dans l'alambic. On distille tant que le produit sent l'essence d'amandes amères. L'essence vient se déposer au fond du liquide condensé ; mais l'eau distillée renferme elle-même beaucoup d'essence en dissolution, il y en a surtout dans les parties aqueuses passées au commencement et chargées d'acide cyanhydrique ; ces premières parties sont limpides, celles qui distillent vers la fin renferment moins d'acide cyanhydrique et sont laiteuses.

On peut extraire l'essence des parties aqueuses en soumettant celles-ci à une nouvelle distillation, l'essence passe alors dans les premières portions. L'essence d'amandes amères brute n'est pas de l'aldéhyde benzoïque à l'état de pureté : elle contient toujours de l'acide cyanhydrique et ordinairement aussi, en petite quantité, de l'acide benzoïque ainsi qu'un produit de l'action de l'acide cyanhydrique sur l'aldéhyde benzoïque, la benzimide ou hydrure de cyanobenzoïle dont nous avons parlé plus haut. La distillation fractionnée permet de purifier l'essence, l'acide cyanhydrique passe d'abord, puis l'essence ; les autres impuretés restent dans la cornue, si on ne distille pas à siccité.

On peut abandonner quelques jours l'essence sur de l'oxyde de mercure réduit en poudre fine et délayé dans l'eau. On agite fréquemment et on rectifie l'essence, L'acide cyanhydrique reste à l'état de cyanure de mercure. On peut encore agiter vivement l'essence avec du lait de chaux et une solution de

protochlorure de fer ; on distille sur ces matières ; l'essence est séparée des parties aqueuses et distillée sur de la chaux vive.

On pourrait retirer l'essence des feuilles de laurier cerise, de prunier, pêcher, etc.; mais la quantité qui y est contenue est trop peu considérable.

Pure, cette essence est incolore, réfracte fortement la lumière, sa saveur est âcre et aromatique, son odeur est caractéristique ; la densité est 1,043 ; elle prend feu facilement et brûle avec une flamme fuligineuse, bout à 180°, se dissout dans 30 parties d'eau, est miscible à l'alcool et à l'éther.

Abandonné au contact de l'air, surtout humide, ce corps se transforme en acide benzoïque. Chauffé avec de l'hydrate de potasse, il donne de l'hydrogène et du benzoate ; dissous à froid dans une solution alcoolique de potasse, il laisse précipiter le benzoate en paillettes cristallisées.

L'essence impure contenant de l'acide cyanhydrique, mélangé à une solution alcoolique et saturée de potasse, se concrète et devient un isomère ; la benzoïne $C^{28}H^{12}o^{4}$, corps étudié par M. Zinin, et qui prend encore naissance par l'action d'une solution alcoolique faible de cyanure de potassium sur l'essence pure.

L'acide azotique oxyde l'essence d'amandes amères et donne ou de l'acide benzoïque ou de l'hydrure de nitrobenzoïle.

L'acide sulfurique la colore en rouge, dégage de l'acide sulfureux et produit, suivant les conditions, tantôt un acide copulé et étudié par Mittcherlich, tantôt du benzoate d'hydrure de benzoïle, corps mal connu qui peut aussi se former par l'action du chlore humide sur l'essence.

L'ammoniaque dégage de l'eau, et produit l'hydrobenzamide, son isomère l'amarine et d'autres dérivés peu connus, corps étudiés par Laurent en 1836, plus tard par Bertagnini et par Fownes. L'urée et l'aniline agissent dans le même sens que l'ammoniaque.

L'hydrogène sulfuré et le sulfhydrate d'ammoniaque don-

nent naissance à des dérivés particuliers renfermant du soufre, l'hydrure sulfobenzylique, poudre blanchâtre qui a la même composition que l'essence d'amandes amères, seulement l'oxigène est remplacé par du soufre $C^{14}H^6S^2$.

Il se forme également une base organique sulfureuse, la thiobenzaldine $C^{42}H^{19}AzS^4$.

Un mélange de sulfure de carbone et d'ammoniaque produit un dérivé sulfocyanhydrique.

Les bisulfites alcalins se combinent avec l'hydrure de benzoïle en donnant des produits solubles dans l'eau.

On peut mettre cette réaction à profit pour reconnaître la présence d'huiles étrangères.

Le chlore sec donne du chlorure de benzoïle, le chlore humide, du benzoate d'hydrure de benzoïle.

Le brome donne du bromure de benzoïle.

L'iode n'a pas d'action.

Le perchlorure de phosphore donne de l'oxychlorure de phosphore et du chlorobenzol.

$$C^{14}H^6O^2 + PhCl^5 = PhCl^3O^2 + C^{14}H^6Cl^2.$$

Le potassium pur se dissout dans l'essence sans dégagement d'hydrogène ? l'huile s'épaissit et prend une teinte foncée.

L'acide nitrique donne de l'aldéhyde nitrobenzylique.

$$C^{14}H^5 (AzO^4) O^2.$$

L'essence d'amandes amères se convertit au contact du cyanure de potassium en un polymère cristallisé, la benzoïne $C^{28}H^{12}O^{14}$ fusible à 120° et distillant sans se décomposer.

Je ne veux étudier ici aucun des corps formés, ce serait sortir du cadre tracé.

J'ai signalé tous ces phénomènes, parce que les mêmes réactifs mis en présence de l'amygdaline dans certaines conditions peuvent amener la décomposition ou celle-ci ayant été opérée concurremment, donner alors les produits que j'ai signalés plus haut.

Cette essence est employée dans la parfumerie. Elle sert dans la confiserie et la liquoristerie. En pharmacie elle est usitée généralement comme parfum, mais quelquefois elle est administrée à l'intérieur pour masquer le goût de médicaments désagréables, comme l'huile de foie de morue.

L'essence d'amandes amères est-elle toxique? Les avis étaient divers sur ce point il y a plusieurs années. On peut, en consultant le *Bulletin* de chimie médicale et toxicologique, recueillir un grand nombre d'observations d'empoisonnement par ce produit. D'autre part, dans des expériences sur des animaux, le Dr Maglacan a prouvé que l'aldéhyde benzoïque, c'est-à-dire le corps chimiquement pur n'est nullement dangereux ou du moins ne peut l'être qu'au même titre que l'essence de cannelle ou de girofles. Malheureusement l'essence livrée au commerce contient presque toujours des proportions plus ou moins grandes d'acide cyanhydrique, et le pharmacien ne devra employer à l'usage interne qu'un produit qu'il saura être exempt d'acide cyanhydrique.

J'ai indiqué plus haut les moyens de séparer ce corps de l'acide cyanhydrique et des autres impuretés qu'il peut contenir après une première distillation, mais l'essence du commerce peut contenir encore d'autres produits. Elle a été souvent falsifiée, surtout pour le commerce de la parfumerie, par la nitrobenzine, dite essence de Mirbane, qui a absolument la même odeur.

Pour découvrir cette fraude, on a proposé un certain nombre de procédés. Celui de Maisch repose sur la transformation de la nitrobenzine en azoxybenzide, sous l'influence d'une solution alcoolique de potasse. On dissout 1 gramme d'essence à essayer dans 12 fois son volume d'alcool additionné de 0 gr. 75 de potasse caustique; en chauffant de manière à réduire les liqueurs de un tiers de leur volume. On reconnaît qu'elles brunissent un peu, mais sans déposer de cristaux, lorsque l'essence est pure. Dans le cas contraire, il s'y forme, pendant

le refroidissement, des cristaux bruns d'azoxybenzide insolubles dans l'eau et caractéristiques de la nitrobenzine.

D'après Dragendorf, si l'on prend 15 gouttes d'essence additionnées de 4 à 5 gouttes d'alcool et d'un fragment de sodium, il en résulte un liquide brun épais s'il y a de la nitrobenzine, et quelques flocons blancs seulement si l'essence est pure.

On peut encore traiter l'essence impure par un mélange réducteur (la limaille de fer et l'acide acétique), qui transforme la nitrobenzine en aniline et toluidine qu'on convertit ensuite en rosaniline par un agent oxydant, le chlorure de chaux par exemple. Mais ce procédé ne peut être quantitatif, et ne pourrait servir, si l'on avait employé pour la falsification une nitrobenzine pure ne renfermant pas de traces de nitroluène.

Le meilleur procédé a été donné par M. R. Wagner dans une étude comparée des essences. Il utilise la combinaison de l'essence et du bisulfite de soude qui fournit un produit cristallisé soluble dans l'eau, tandis que la nitrobenzine ne partage pas cette propriété.

On introduit 5 cent. d'essence dans un tube, on agite, avec 35 cent. d'une solution concentrée de bisulfite de soude, d'une densité de 1,225 (28° Baumé), on ajoute assez d'eau pour faire 50 cent., et l'on verse le tout dans une burette graduée où l'on abandonne le liquide, jusqu'à ce que l'essence de Mirbane se soit séparée à la surface de la solution plus dense, à l'état d'une couche huileuse, dont on détermine le volume. Pour que l'essence se rassemble plus facilement à la surface, on peut ajouter 5 cent. de benzine dont on tient compte.

D'après M. Bourgoin, il serait préférable de reprendre la mirbane par l'éther, de chasser celui-ci par évaporation et de peser le résidu.

La densité de l'essence d'amandes amères du commerce varie de 1,040 à 1,044. Celle de la mirbane, de 1,180 à 1,204.

Un dosage approximatif peut être fait par l'étude de la densité.

5 c. d'essence pure. . . . . pèsent 5 gr. 20.
5 c. d'un mélange de 3 parties essence pure et 1 p. mirbane. . . . . pèsent 5 gr. 39.
5 c. d'un mélange à parties égales. . . pèsent 5 gr. 57.
5 c. d'un mélange de 3 parties mirbane et 1 partie d'essence. . . . . pèsent 5 gr. 75.
5 c. de mirbane pure. . . . . pèsent 6 gr.

L'essence d'amandes amères est quelquefois allongée d'alcool qui lui fait perdre un peu de sa densité. Cette addition peut être reconnue par l'eau, le chlorure de calcium, l'acétate de potasse, la fuchsine, etc.

M. Redwood emploie pour rechercher cette fraude l'acide nitrique de $D = 1,42$. Deux volumes d'acide et un volume d'essence donnent en trois ou quatre jours des cristaux d'acide benzoïque et tout finit par se prendre en une masse cristallisée d'une belle couleur vert émeraude. Si l'essence renferme 8 à 10 0/0 d'alcool, l'acide nitrique réagit sur l'alcool et en quelques minutes il se produit une vive effervescence avec dégagement de vapeurs nitreuses.

Quelquefois l'alcool est ajouté à l'essence qui renferme des cristaux. Il suffit pour reconnaître cette addition de refroidir l'essence dans un mélange réfrigérant. Les cristaux se reproduisent en agitant avec de l'eau dans un tube à essai. On décante l'huile et on ajoute du carbonate de potasse qui élimine l'alcool. J'ai dit ailleurs que l'essence s'oxyde facilement à l'air en donnant de l'acide benzoïque. Pour empêcher cette décomposition, M. Tilder a conseillé comme meilleur moyen de conservation de dessécher l'essence avec du chlorure de calcium avant de l'enfermer dans de petits flacons.

La falsification par la mirbane est une fraude sur la marchandise vendue, mais ne peut présenter aucun danger : la

mirbane n'étant pas toxique. C'est M. Collas, pharmacien, qui le premier l'a introduite dans le commerce de la parfumerie et de la confiserie pour remplacer et non pour falsifier l'essence d'amandes amères.

M. Dusart prépare une essence d'amandes amères artificielle mais absolument semblable à l'essence naturelle, de la façon suivante : il fait réagir de l'acide cyanhydrique en solution sur l'hydrure de benzoïle artificiel obtenu par la réaction de l'oxyde de mercure sur le toluène bichloré. Il maintient quelques heures le mélange à une douce chaleur dans un appareil muni d'un réfrigérant Liebig disposé en sens inverse : il lave à l'eau puis avec une solution alcaline faible et enfin rectifiée.

SOUS-CHAPITRE III

ACIDE CYANHYDRIQUE

Cet acide et son action toxique sont connus depuis une haute antiquité.

Dans son histoire de la chimie (t.I, p. 126), Hœfer rapporte que les prêtres de l'Egypte se servaient des feuilles et des fleurs de pêcher pour constituer un breuvage leur servant à se venger des initiés qui avaient trahi les secrets de l'art sacré.

Depuis un siècle et demi, il a été l'objet de l'étude de nombreux chimistes. Les premiers furent Geoffroy, en 1725 ; Macquer, en 1752 ; Bergmann, en 1780 ; Guyton de Morveau en 1772 qui tous avaient vainement essayé de le retirer du bleu de Prusse. Scheele l'obtint en 1782 ; Guyton lui donna le nom d'acide prussique. Bertholet en 1787, Proust, Ittner en firent l'objet de communications intéressantes. Enfin Gay-Lussac et Vauquelin complétèrent son étude.

On l'a cru longtemps contenu naturellement dans les feuilles de laurier-cerise, les feuilles du saule officinal, les amandes amères, les fleurs de pêcher, les amandes et les feuilles des rosacées à noyaux.

On a constaté sa formation spontanée dans une mixture contenant de la teinture de jusquiame et du carbonate de potasse.

Julia Fontanelle et, après lui, le docteur Willing ont vu de l'acide cyanhydrique se former dans la décomposition du fromage.

D'après Anglada, la combustion des conserves d'eaux minérales donne du cyanogène.

En 1838, Mulhmann apprenait que tous les composés azotés vaporisables mis en contact avec les carbures hydrogénés sur de la mousse de platine donnent de l'acide cyanhydrique ou du cyanhydrate d'ammoniaque.

En 1843, M. Bonjean de Chambéry montrait que la putréfaction des matières animales donne tantôt de l'acide prussique, tantôt de l'acide sulfocyanhydrique.

En 1857, Payen a trouvé que le principe toxique des tubercules de manioc vénéneux, était de l'acide cyanhydrique libre dont la fécule pouvait être facilement débarassée par une forte expression, et l'action légère de la chaleur.

On a constaté sa présence dans la fumée du tabac.

Je ne dirai rien des procédés de préparation de l'acide cyanhydrique, mais je crois devoir rappeler ses principales propriétés.

C'est un liquide incolore, limpide, mobile, d'une odeur caractéristique. D=0,697 à 12°. Il cristallise à — 15° et bout à 26,5. Sa vapeur pèse 13 fois 1/2 autant que l'hydrogène. Il brûle avec une flamme violacée.

L'acide pur se conserve indéfiniment ou mieux encore en présence d'une trace d'acide, mais une trace d'ammoniaque peut déterminer sa décomposition. L'action du soleil détermine aussi cette altération. Il se forme lentement une matière noire, solide, insoluble, mêlée avec un peu de gaz ammoniaque condensé.

Cet acide est en toute proportion soluble dans l'eau. Ces

dissolutions sont plus stables que l'acide anhydre. Elles se conserveraient indéfiniment dans des vases fermés.

L'hydrogène naissant exerce sur cet acide deux actions successives. Il donne d'abord de la methylamine, puis du formène et de l'ammoniaque.

L'oxygène n'a pas d'action à froid, mais les cyanures chauffés avec les corps métalliques réductibles donnent des cyanates.

Les mêmes cyanures chauffés avec du soufre, ou l'acide cyanhydrique avec le sulfhydrate d'ammoniaque, donnent des sulfocyanures.

Le chlore, le brome et l'iode donnent naissance à des chlorure, bromure, iodure de cyanogène.

Le potassium et les métaux ou leurs oxydes chauffés avec l'acide cyanhydrique donnent des cyanures. L'étude de ces composés est vaste; nous ne nous en occuperons pas.

Sous l'influence de l'eau et des acides, l'acide cyanhydrique se change en acide formique et ammoniaque. L'action de l'acide chlorhydrique dans ce sens est assez intense :

$$C^2HAz + 2H^2O^2 + HCl = C^2H^2O^4 + AzH^3, HCl$$

L'acide cyanhydrique ne perd pas son odeur par sa combinaison avec la potasse. Au bout de quelque temps, ce liquide laisse dégager de l'ammoniaque et renferme alors du formiate de potasse.

L'acide cyanhydrique se combine avec beaucoup d'énergie à certains chlorures anhydres, tels que le perchlorure de fer, le bichlorure d'étain, le perchlorure d'antimoine (Wœhler) et donne ainsi des composés solides et cristallins.

L'acide cyanhydrique est employé en médecine comme antispasmodique, toujours en solution dans l'eau. L'acide prussique médicinal renfermait 1 partie pondérable d'acide sur 8,5 d'eau, soit 1 volume d'acide pour 6 volumes d'eau. Celui du Codex est au 1/10e en poids.

Ce corps est de tous les poisons le plus rapide et le plus redoutable. Anhydre, il tue à la dose de $0^{gr}05$, pris en une seule fois. Les effets sont presque instantanés, que le poison ait été ingéré par le tube digestif, instillé dans l'œil ou que ses vapeurs aient pénétré par le poumon. L'absorption par la peau est moins facile.

Quelques instants après l'ingestion de l'acide, l'individu empoisonné chancelle et tombe sans connaissance. Une dose très-forte, 15 à 60 grammes d'acide prussique médicinal provoque immédiatement un état comateux auquel le malade succombe au bout de 2 à 5 minutes. C'est la forme apoplectique de cet empoisonnement. Si la dose du poison est moins forte, et c'est ce qui arrive dans l'empoisonnement par les amandes amères, il se déclare des contractions des membres et de violents accès de tétanos auxquels succède une période de prostration; la respiration est pénible, l'inspiration convulsive, l'expiration lente, l'haleine possède l'odeur de l'acide prussique; les mouvements du cœur, d'abord tumultueux, se ralentissent, le pouls se déprime et devient intermittent; la mort survient au bout d'un quart-d'heure, d'une demi-heure, d'une heure au plus.

C'est la forme tétanique de cet empoisonnement.

Il n'existe pas de véritable contre-poison de l'acide cyanhydrique. L'ammoniaque, le chlore que l'on a conseillé ne peuvent être considérés comme tels, car en admettant qu'ils atteignent le poison ils n'en peuvent neutraliser les effets : le chlorure de cyanogène et le cyanhydrate d'ammoniaque étant tout aussi dangereux que l'acide lui-même.

Les bons effets observés quelquefois sont uniquement dus à l'action excitante de ces corps.

Le sulfate ferreux et la soude pourraient peut-être être employés avec quelque succès. Le mode de traitement le plus efficace consiste à faire des affusions d'eau froide sur la tête et le long de la colonne vertébrale.

Après l'autopsie, si la quantité d'acide absorbée était un peu considérable, on a remarqué l'odeur caractéristique dans le cerveau, la moelle, les membres, le poumon et l'estomac surtout. Le sang lui-même possède cette odeur. Les yeux sont très-brillants, la pupille est dilatée, la peau et les ongles cyanosés, les doigts, les orteils, les mâchoires contractés, les méninges, le foie, la rate, les reins sont hypérémiés ; le sang est d'un rouge clair, difluent, se coagule difficilement, résiste longtemps à la putréfaction et décompose l'eau oxygénée d'après Shonbein.

Hoppeseyler a constaté que l'hémoglobine cristallisée s'unissait à l'acide cyanhydrique avec une telle affinité que la combinaison pouvait être recristallisée sans décomposition dans l'eau chaude ; un acide concentré seul en dégage à chaud de l'acide cyanhydrique.

Les cyanures alcalins sont aussi dangereux que l'acide ; les cyanures insolubles le sont à une dose un peu moindre. Quant aux cyanures rouge et jaune ils sont absolument inoffensifs ; toutes les propriétés de l'acide cyanhydrique ayant disparu dans ces étranges composés.

D'après M. Bouchardat, l'acide cyanhydrique serait aussi un poison très-énergique pour les animaux à sang froid et pour les végétaux. Une solution de $1/_{1000}$ fait périr en 24 heures les plantes les plus vigoureuses. Les fermentations et ferments figurés sont arrêtés par cet agent toxique. Dans ses recherches, M. Bouchardat a vu que les eaux distillées de laurier-cerise et d'amandes amères sont infiniment plus nuisibles aux plantes et aux poissons que des solutions d'acide de même dilution. L'action de l'essence viendrait s'ajouter à celle de l'acide cyanhydrique et cette action semblerait être même de beaucoup plus puissante que celle de l'acide.

SOUS-CHAPITRE IV

RECHERCHE ANALYTIQUE

L'odeur caractéristique de cet acide, seule, suffit à le faire reconnaître. Les moyens chimiques pour le retrouver sont d'ailleurs nombreux :

Il précipite en blanc le nitrate d'argent, même dans les liqueurs faiblement acides. Ce précipité est soluble dans l'acide azotique et dans l'ammoniaque. Recueilli et traité à l'état humide par le zinc et l'acide sulfurique étendu, le cyanure dégage de nouveau de l'acide cyanhydrique. Ce procédé peut être employé pour recueillir et concentrer cet acide. Ce cyanure d'argent chauffé dans un tube laisse dégager du cyanogène que l'on peut enflammer et reconnaître à sa flamme. Par une parcelle d'iode il fournit de jolies aiguilles blanches d'iodure de cyanogène.

Si dans une solution de cet acide on ajoute quelques gouttes de sulfate ferreux et ferrique dissous récemment et séparément puis une goutte de potasse ; il se forme un précipité que l'on redissout dans de l'acide chlorhydrique très-dilué ajouté goutte à goutte. On voit alors apparaître les teintes du bleu de Prusse. On peut encore ajouter dans la solution cyanhydrique une goutte de sulfhydrate d'ammoniaque bien jaune, chauffer jusqu'à dissolution, puis ajouter une goutte de chlorure ferrique qui produit la coloration rouge caractéristique des sulfocyanures.

Lassaigne a donné la réaction suivante :

On ajoute à 1 centimètre cube du liquide distillé une ou deux gouttes de solution de sulfate de cuivre, puis assez de potasse ou de soude pour que l'oxyde de cuivre commence à se précipiter. On acidule de nouveau avec un peu d'acide azotique ou sulfurique, et l'on voit se former un précipité blanc de cya-

nure de cuivre. On a pu constater ainsi la présence de 0gr,00006 d'acide dans 1 centimètre cube de liquide.

Le réactif de Schonbein est encore plus sensible. On ajoute au liquide distillé une goutte d'une solution au $\frac{1}{1000}$ de sulfate de cuivre et quelques gouttes d'une teinture alcoolique de Gaïac ($\frac{3}{100}$) récemment préparée. On obtient ainsi une coloration bleue qui se manifeste encore dans une solution au $\frac{1}{1000}$.

Des bandes de papier trempées dans le sulfate de cuivre, puis dans la teinture de Gaïac peuvent servir de réactif, mais l'ammoniaque peut aussi faire bleuir ce papier.

Braün, en 1865, a donné l'acide picrique comme réactif des cyanures alcalins ; car il faut que l'acide soit saturé dans cet essai. Il fait une solution d'acide picrique contenant 1 gr. pour 249 d'eau. Si, à une solution de cyanure, on ajoute quelques gouttes de la solution réactif, et si on chauffe entre 50 et 60°, on obtient une coloration rouge.

Il a proposé de doser ainsi colorimétriquement les solutions, mais l'acide picrique peut donner cette coloration rouge avec d'autres corps réducteurs (1).

Ces procédés sont applicables à la recherche de l'acide cyanhydrique dans les cas d'empoisonnement. Il suffit d'aciduler les matières et de distiller avec précaution pour avoir une solution d'acide cyanhydrique. Il faut toujours alors se appeler que la putréfaction peut donner lieu à la formation de cyanhydrate d'ammoniaque. Cependant Taylor a examiné à ce point de vue le contenu d'un grand nombre d'estomacs provenant de personnes mortes dans des conditions diverses et n'a jamais rencontré de traces de cet acide.

(1) En 1856 M. S. Parone a publié, dans le *Journal de Pharmacie* de Turin et dans les *Archives belges* de médecine militaire, une note sur un papier cyanométrique. Il trempe successivement du papier dans une solution de sulfate ferreux et dans une solution de gomme gutte; après dissécation, il le coupe en bandelettes. Le liquide à examiner, 25 c. environ, est additionné de 0,05 c. de potasse caustique, on y plonge une bande, on ajoute 2 gouttes d'acide sulfurique et on agite. Le papier verdit et la coloration est d'autant plus intense que la proportion d'acide est plus considérable.

L'acide chlorhydrique pouvant passer dans le liquide distillé et former du chlorure d'argent qui induirait en erreur, il est bon de rectifier le liquide avec du borax qui retient l'acide chlorhydrique.

Nous renvoyons l'étude du dosage de l'acide cyanhydrique à la partie pharmacologique de notre travail où nous aurons à étudier le titre des eaux de laurier-cerise et d'amandes amères.

Le sucre qui prend naissance dans la fermentation amygdalique est du glucose dextrogyre. Il n'a été isolé par personne. Cependant, M. Bouchardat a annoncé qu'il n'était pas interversible par les acides. Je me propose de voir, par la suite, si ce sucre possède quelques propriétés nouvelles intéressantes.

Les trois produits de la décomposition étant connus, nous allons étudier ce phénomène et le corps qui lui donne naissance.

CHAPITRE VII

FERMENTATION AMYGDALIQUE OU BENZOIQUE

Cette décomposition de l'amydaline doit être rangée parmi les fermentations à *ferment* dit *soluble* ou mieux *non figuré.* Elle est due à un principe albuminoïde particulier renfermé dans les cellules de tous les végétaux qui contiennent l'amygdaline. Le premier, Robiquet, en 1838, l'isola des amandes douces qui le contiennent ainsi que les amandes amères. Il lui donna le nom de *synaptase* (*συν απτω*). Plus tard Liebig et Wœhler étudièrent avec le plus grand soin son action et le nommèrent *émulsine.*

On l'extrait par le procédé général qui permet d'obtenir les diastases.

Des amandes douces sont mondées, broyées et exprimées fortement pour éliminer la plus grande partie de l'huile. Le

tourteau délayé dans l'eau par trois fois et exprimé de nouveau donne un lait que l'on abandonne dans une enceinte à 25°. Il se sépare en deux couches : l'une, coagulée et crémeuse renferme les débris végétaux et l'huile; l'autre sirupeuse contient du sucre, des sels et des albumines végétales. Ce sirop mis à part est précipité par 2 ou 3 volumes d'alcool. Ce précipité, disent les auteurs, est lavé à l'alcool absolu et séché dans le vide ; il est alors sous forme d'une masse blanche, opaque et friable.

Pour moi, j'ai étendu simplement le précipité sur des assiettes en couches minces et l'ai abandonné au soleil. En quelques heures il a été parfaitement sec et a été détaché sous forme d'écailles transparentes très-actives sur l'amygdaline et qui se sont conservées même à l'air sans la moindre altération.

L'émulsine est soluble dans l'eau, ou pour dire plus vrai, elle s'y délaie et y est suspendue à la façon de l'empois d'amidon. Il suffit en effet de précipiter au sein du liquide qui la contient une matière amorphe comme le collodion, le phosphate neutre de chaux pour que tout le ferment soit entraîné. La prétendue solution ne peut d'ailleurs pas traverser la membrane du dialyseur.

Cette substance n'est pas une une espèce définie. Sa composition est très-complexe et ne se rapproche pas de celle des matières albuminoïdes, quoiqu'elle ait été rangée dans cette classe. Ainsi, d'après Thomson et Richardson, elle ne contiendrait pas de soufre ; elle renferme toujours de 22 à 35,8 0/0 de matières minérales et surtout de phosphates dont on ne peut la débarrasser même par plusieurs précipitations.

Bull a donné comme constitution :

C = 43,5
H = 6,96
Az = 11,54
O = 36,56
S = 1,25

La présence du soufre dans cette analyse prouve que le produit n'était pas pur.

M. Ortloff lui attribue la formule empirique :

$$C^{20}H^{25}Az^{2}O^{32} \text{ (form. atom.)}.$$

Le ferment n'a plus d'action après la coagulation par la chaleur ou l'alcool. Cependant complétement sèche elle peut supporter sans altération une chaleur de 100°.

La solution aqueuse est acide et précipite par l'acétate de plomb. La solution de quelques écailles de l'émulsine que j'ai préparée ayant été filtrée a donné un liquide sensiblement limpide, où cependant le microscope fait apercevoir un nombre infini de très-petits corpuscules, agités constamment par un mouvement qui me semble absolument différent du mouvement brownien.

Ces petits corps seraients-ils les zymazes de M. Bechamp? Nous ne voulons pas ici toucher à ce grand problème des fermentations : nous dirons seulement que, ayant mis en présence notre solution filtrée d'émulsine avec une solution d'amygdaline et ayant regardé au microscrope une goutte du mélange, les corpuscules dont nous venons de parler nous ont paru mus d'un mouvement beaucoup plus rapide que précédemment.

Dans tous les cas, ces deux solutions ont donné lieu à un trouble qui avait été vu et étudié déjà en 1845 par M. Bouchardat. Ce précipité est formé également par des corps globulaires dont le diamètre ne dépasse pas 1/400 de millimètre. En masse ils semblent amorphes.

Ce dépôt, recueilli et mêlé à une dissolution d'amygdaline, a donné lieu à une fermentation très-faible.

Une solution d'emulsine s'altère à l'eau très-rapidement et, dans les produits de la putréfaction, on constate la présence de l'acide lactique.

L'émulsine n'agit pas seulement sur l'amygdaline. Elle décompose aussi d'autres glucosides.

En sa présence la salicine donne du glucose et de la saligénine.

$$C^{26} H^{18} O^{14} + H^2 O^2 = C^{12} H^{12} O^{12} + C^{14} H^8 O^4$$

L'hélicine, produit d'oxydation de la salicine, donne du glucose et de l'aldehyde salicylique.

$$C^{26} H^{16} O^{14} + H^2 O^2 = C^{12} H^{12} O^{12} + C^{14} H^6 O^4$$

L'hélicoïdine donne du glucose, de la saligénine et de l'hydrure de salicyle.

La phlorizine glucoside retirée de l'écorce de pommier et de poirier se dédouble en glucose et phlorétine.

$$C^{42}H^{24}O^{20} + H^2O^2 = C^{12}H^{12}O^{12} + C^{30}H^{14}O^{10}$$

L'esculine de l'écorce de marronnier d'Inde fournit de la glucose et de l'esculétine.

$$C^{42}H^{24}O^{26} + 3H^2O^2 = 2C^{12}H^{12}O^{12} + C^{18}H^6O^8$$

La daphnine de l'écorce du garou fournit du glucose et de la daphnétine.

$$C^{62}H^{34}O^{38} + 2H^2O^2 = 2C^{12}H^{12}O^{12} + C^{38}H^{14}O^{18}$$

Enfin l'arbutine retiré par Kawalier de l'arctostaphyllos *uva ursi* donne du glucose et de l'hydroquinon.

$$C^{24}H^{16}O^{14} + 2H^2O^2 = C^{12}H^{12}O^{12} + C^{12}H^8O^6$$

Tout dernièrement on a constaté son action sur l'eugénine.

Tous les végétaux qui renferment la plupart des glucosides cités plus haut contiennent-ils de l'émulsine? M. Simon de Berlin a retiré des feuilles du laurier-cerise, épuisées par l'alcool, séchées et reprises par l'eau une matière susceptible de décomposer l'amygdaline cristallisée et le produit amorphe. Ce ferment n'a pas été recherché encore dans toutes les parties vertes qui renferment l'amygdaline. C'est là un sujet d'études intéressantes.

La quantité d'amygdaline décomposée n'est nullement en

rapport constant avec le poids de l'émulsine employée. L'action du ferment semble se prolonger longtemps au fur et à mesure que l'on ajoute une nouvelle quantité de produit décomposable. C'est d'ailleurs un caractère de tous les ferments de cet ordre.

Nous avons déjà dit que le sucre de glucose formé dans cette réaction et d'ailleurs dans la décomposition par l'émulsine des divers glucosides susceptibles de l'être, était dextrogyre.

En 1845, M. Bouchardat qui, le premier, avait constaté cette propriété s'en est servi pour résoudre la question importante qui suit :

La transformation de l'amygdaline est-elle due à une succession rapide de réactions simples ou la décomposition est-elle immédiate ?

Pour l'essence et l'acide cette formation immédiate ne peut être mise en doute, car on la perçoit presque instantanément.

Pour le sucre il en est de même. Si l'on additionne d'émulsine (dont le pouvoir rotatoire à droite est très-faible, surtout vu la proportion employée) une solution d'amygdaline, déviant dans un tube de 500^{mm} de — 5°, au bout de dix minutes la liqueur filtrée examinée donne — 1°.

De deux choses l'une : ou la plus grande partie de l'amygdaline a été détruite, ou il s'est formé du sucre qui ramène vers la droite le plan de polarisation. Cette seconde hypothèse est bien la vraie, car le sucre peut être constaté au moyen du réactif cupro-potassique.

M. Bouchardat s'était posé une autre question :

La synaptase, avant d'agir, se transforme-t-elle en un ferment figuré ?

Ce chimiste est arrivé à affirmer l'absence de tout ferment figuré en étudiant la possibilité de la décomposition en présence de substances qui tuent tous les ferments organisés.

Si, à 100 gr. de la solution amygdalique indiquée plus haut, on ajoute 0 gr. 10 d'émulsine et 1 gr. de créosote, au bout de 4 heures le pouvoir rotatoire, de — 5 est devenu + 2.

Les essences de citron, de lavande, de moutarde sont complétement inactives. 0 gr. 02 d'éther n'agissent nullement mais la même proportion d'alcool s'oppose à la fermentation.

Les sels neutres de soude, de magnésie, de potasse, à la dose de 0 gr. 02, n'empêchent en rien.

Il en est de même pour l'acide arsénieux ; l'arséniate de soude, l'émétique, les sulfates de fer, de zinc, de cuivre ralentissent un peu l'action dans le commencement, mais elle finit par se terminer. L'acide azotique, l'acide sulfurique s'opposent absolument à l'action de l'émulsine. Avec l'acide chlorhydrique l'action a lieu au bout de longtemps. Les acides tartrique et citrique ralentissent très-peu ; les acides formique et cyanhydrique n'ont aucune action.

La potasse, la soude, la chaux paralysent entièrement l'action du ferment. La magnésie la ralentit.

L'ammoniaque entrave également la marche de l'opération.

Les bicarbonates de soude et de potasse n'ont aucune action.

En ajoutant un gramme de cyanure de mercure, l'action est d'abord entravée, mais après une demi-heure l'odeur d'essence devient très-manifeste.

Il y a peu de jours que je connais cette note présentée par M. Bouchardat en 1845 et 46. J'avais eu également l'idée de savoir quels étaient les corps qui pouvaient être un obstacle à cette fermentation. Mes expériences, après celle de l'illustre chimiste, sont certes peu de chose ; cependant, étant un peu différentes et m'ayant donné lieu à quelques remarques, je crois devoir en donner les résultats.

J'ai toujours opéré avec le tourteau. J'en prenais un gramme et versais dessus 30 grammes d'eau, contenant en solution ou en suspension la substance à étudier. Quand le corps avait une odeur pouvant masquer celle de l'essence qui avait pu se for-

mer, je distillais soigneusement en acidulant le mélange, et dans le produit de la distillation, je recherchais l'acide cyanhydrique par le sulfate ferreux et ferrique, comme il a été dit plus haut.

L'acide phénique, l'acide thymique de 0,05 à 0,20 pour 30, ont permis la formation d'acide cyanhydrique. — Le camphre, l'essence de térébenthine, l'essence de girofles 0,50 et 1 gr. pour 30 n'ont pas agi davantage. — L'acide arsénieux, l'arséniate de soude, l'émétique 0,05 et 0,10 pour 30 n'ont rien fait. — Le chloroforme, l'éther, la glycérine 1/30 ont laissé marcher naturellement l'évaporation. — L'alcool à 1[cc] et 2[cc] pour 30 l'arrête complètement. — Le sulfate de fer et de zinc n'ont rien empêché, même à la dose de 1 gramme. — Le sulfate de cuivre à 0,10 pour 30 a dès le commencement laissé dégager l'odeur cyanique. A 0,50, il ne s'était rien formé au bout de quatre heures, mais après six heures, j'ai senti l'odeur caractéristique qui s'est manifestée de plus en plus. A 1 gr. pour 30, le tout est resté pendant deux jours sans odeur, mais après quelques jours, il s'était cependant formé une petite décomposition. Le sublimé a arrêté complètement à la dose de 1 gramme et 0,50 pour 30, à 0,10 il s'est formé un peu d'acide cyanhydrique.

Le borate de soude, qui est considéré comme un antifermentescible, à la dose de 0,50 et de 1 gramme n'a exercé aucune action. Il en a été de même pour l'acide borique et l'acide benzoïque. Les acides énergiques ont paralysé la fermentation.

0,10 d'acide salicylique ont agi dans le même sens, mais 0,05 ont permis l'action.

Un des corps qui m'a le plus étonné par sa non-activité, c'est le chloral qui, même à la dose de 1 gramme, a été complétement inactif. Il faut bien, en effet, que la substance active du ferment ne soit pas une matière albuminoïde semblable aux autres, car elle aurait dû être certainement modifiée par ce

corps qui entre, ainsi que l'a montré M. Personne, si énergiquement en combinaison avec les albumines.

La potasse, l'ammoniaque ont arrêté toute décomposition, mais dans ces expériences j'ai observé la formation de cristaux curieux.

J'avais mis en contact avec le tourteau 1 gramme et 30 grammes d'eau, 1 gramme, 0,50 0,10 de potasse 3^{cc} 1^{cc}5 1/2cc d'ammoniaque. Dans le troisième, cinquième et surtout dans le sixième flacon, j'ai été surpris au bout de deux jours d'apercevoir, couvrant la surface du tourteau et nageant dans le liquide, de très-belles et très-larges lamelles cristallines terminées dans le sens de la longueur par des pointements dont l'angle est sensiblement égal à 90°.

Quelle est cette subtance? J'en ai recueilli une petite quantité et me propose de l'étudier.

La présence de ferments figurée ne nuit pas à la fermentation amygdalique, aucun d'eux d'ailleurs ne décompose seul l'amygdaline, l'émulsine n'entrave de son côté en rien leur action particulière. La diastase n'agit pas sur l'émulsine et nullement sur l'amygdaline.

On a dit longtemps que la salive n'avait non plus aucune action. Cependant, je puis affirmer qu'au bout de quelques jours une solution d'amygdaline mêlée à de la salive dégage nettement l'odeur cyanique; l'action est très-lente mais elle existe.

Est-elle due à la ptyaline ou à une autre matière azotée? c'est ce que je ne pourrais dire, mais il est un fait qui m'a vivement frappé : quand on met sur la langue de l'amygdaline amorphe ou cristallisée, la substance a déjà passé depuis plusieurs secondes sur l'arrière-portion de cet organe avant que la perception de la saveur cyanique ait eu lieu, tandis que de prime abord le cerveau a perçu une sensation d'amertume N'y aurait-il pas décomposition en cette partie? le liquide des amygdales serait-il étranger à cette action? Ce sont des ques-

tions physiologiques intéressantes que je soulève et que j'espère élucider par une étude attentive de l'action des liquides séparés des diverses glandes buccales.

J'ai lu dans la pharmacologie de Schneider, de Vienne, que l'amygdaline pouvait aussi être à la longue décomposée par une substance contenue dans le jaune d'œuf.

J'ai, en effet, retiré du jaune d'œuf une substance précipitable par l'alcool et soluble dans l'eau après cette précipitation, mais ce produit encore non étudié n'a eu, même au bout de plusieurs jours, aucune action manifeste.

Suivant Wöhler et Frerichs, l'amygdaline introduite dans l'estomac produit une faible quantité d'acide cyanhydrique. M. Claude Bernard a cependant montré le contraire, il a introduit dans l'estomac d'un chien de l'amygdaline et de la diastase sans qu'il en soit résulté un phénomène morbide ; l'intoxication a eu lieu dans une autre expérience après la section du nerf pneumogastrique. Mais en injectant dans une veine d'un lapin 7 à 8 centigrammes de synaptase dissoute dans quelques centimètres cubes d'eau, et dans une autre veine, 0, 50 d'amygdaline dans le même volume de liquide, la mort s'est produite rapidement.

Pour moi, dans des expérience *in vitro*, j'ai vu la pepsine et la pancréatine rester inactives sur l'émulsine.

De nombreux faits d'intoxication par les diverses amandes amères, les fleurs de pêcher, ont été relevés ; mais dans tous les cas, ce n'est pas l'amygdaline qui agissait, mais ses produits de décomposition, formés pendant la mastication qui mettait en présence, l'émulsine, l'amygdaline et l'eau nécessaire à la réaction.

CHAPITRE VIII.

DES VÉGÉTAUX QUI RENFERMENT L'AMYGDALINE.

Nous nous sommes longuement étendu sur l'amygdaline retirée de l'amandier amer, *amygdalus communis (var : amara)*. La proportion du glucoside contenu dans ces amandes est de 2 à 3 p. 100.

Il est une question qui a été controversée, c'est l'existence de l'amygdaline cristallisée dans les amandes fraîches.

Winckler admet comme possible que les amandes fraîches ne contiennent que de l'amygdaline amorphe, il pense même qu'elles en contiennent très-peu. Cette opinion est erronée. Geisseler et Michelson ont toujours retiré une proportion notable d'amygdaline, mais toujours à l'état amorphe.

Lehmann, de Dorpat, a opéré sur des amandes fraîches de cerises ; je l'ai fait moi-même et, ainsi que Lehmann, j'ai obtenu de l'amygdaline cristallisée.

Pour les amandes amères, je suis le premier à en avoir obtenu un produit cristallisé. Les amandes fraîches ont été broyées avec de l'alcool. La masse soumise à l'ébullition au bain-marie est traitée à deux reprises par l'alcool bouillant. Les liqueurs filtrées sont distillées et le résidu traité par l'éther. Celui-ci, par évaporation, abandonne de l'huile et un peu d'amygdaline. Le résidu sirupeux est évaporé à siccité et traité par l'alcool absolu. Cette solution évaporée laisse un extrait qui, broyé dans de l'éther, laisse nager de petites lamelles plus ou moins allongées. Ces cristaux, repris par de l'alcool ordinaire, ont donné de très-belles lamelles rectangulaires d'amygdaline.

Geisseler fit le premier l'analyse des noyaux de cerise et n'en put extraire que de l'amygdaline amorphe. D'après ses

dosages, cette matière donnait par l'émulsine autant d'acide cyanhydrique que 2 p. 1/2 d'amygdaline cristallisée.

O. Michelson n'obtint aussi de ces noyaux que de l'amygdaline amorphe.

Leurs résultats incomplets tiennent au procédé employé ; ils se servaient d'alcool trop faible.

Lehmann, de 315 gr. d'amandes de ce fruit, obtint 2 gr. 57, soit 0 gr. 82 p. 100. Par le procédé que j'ai décrit plus haut, j'ai retiré de 125 gr. de poudre, 1 gr. 10 d'amygdaline parfaitement cristallisée.

M. Guyot a obtenu aussi ce produit sous cette forme dans une étude qu'il faisait de l'huile de noyaux de cerise.

Lehmann a trouvé que cette amygdaline avait, ainsi que celle des autres fruits à noyaux, la même composition centésimale que l'amygdaline des amandes; pour toutes aussi, le point de fusion et les autres propriétés sont identiques.

Winckler a retiré des amandes de prunes de l'amygdaline cristallisée. Lehmann en a obtenu 0 gr. 96 p. 100.

Geisseler avait obtenu jusqu'à 3 p. 100 de produit cristallisé des amandes de pêches. Lehmann a trouvé 2 gr. 35 p. 100.

J'ai retiré de l'amygdaline cristallisée des amandes d'abricot, mais comme pour les deux opérations précédentes je n'ai pas suffisamment traité les eaux mères pour donner un dosage exact.

D'autres fruits renferment encore de l'amygdaline analogue à celle que nous venons d'étudier, tels sont les fruits de laurier-cerise, de bourdaine, les pépins de pomme. Mais jusqu'ici il a été impossible d'obtenir ce produit cristallisé des pepins de pomme.

Gmelin, dans son traité de chimie, avait dit que l'eau distillée de ces dernières graines ne contenait pas d'acide cyanhydrique. M. Heuschen d'Upsal avait contredit cette opinion sans pouvoir retirer de l'amygdaline. Lehmann reprenant cette étude a obtenu 0 gr. 60 p. 100 de produit amorphe ; l'analyse

élémentaire lui a montré qu'elle est identique chimiquement à l'amygdaline cristallisée. Bien d'autres végétaux renferment encore, nous l'avons dit, une substance capable de se dédoubler en glucose, en acide cyanhydrique et en essence d'amandes amères. Ce sont généralement les écorces et les parties vertes qui la contiennent.

C'est l'amygdaline amorphe de Winckler, la laurocérasine de Lehmann.

Son importance m'a fait la traiter dans un chapitre spécial.

CHAPITRE IX.

DE L'AMYGDALINE AMORPHE OU LAUROCERASINE.

SOUS-CHAPITRE PREMIER

DES VÉGÉTAUX QUI RENFERMENT LA LAUROCERASINE.

En 1852, Wicke, par la distillation seulement, constate que l'on peut retirer de l'acide cyanhydrique de certaines parties des végétaux suivants :

Sorbus aucuparia. — Les jeunes pousses avec feuilles non épanouies. Les feuilles, les pétales et l'écorce fournissent cet acide.

Sorbus hybrida. — Les feuilles, les pétales, les jeunes pousses le donnent en notables proportions. Les fleurs renferment seulement des traces.

Sorbus terminalis. — Les branches et les fleurs possèdent beaucoup du principe décomposable ; les feuilles et l'écorce très-peu.

Amelanchier vulgaris. — Les jeunes pousses seulement.

Crategus oxyacantha. — Dans le commencement de la végétation seulement.

Prunus domestica et *Cotonneaster vulgaris*. — Les jeunes pousses.

Prunus cerasus et *Prunus mahaleb*. — Rien dans l'écorce. Les feuilles et les jeunes pousses contiennent de petites quantités de principe.

Prunus padus. — En renferme beaucoup dans presque toutes ses parties.

J'ai constaté que les feuilles de *Pyrus malus*, de *Pyrus communis*, de *Mispilus germanica* ne renferment aucun principe décomposable.

Des feuilles de *Cotonneaster vulgaris* que j'ai cueillies dans les montagnes du Puy-de-Dôme m'ont fourni une petite quantité d'acide cyanhydrique.

Les feuilles du *Pyrus cydonia* m'en ont donné une notable proportion.

On peut encore en retirer de l'écorce et des jeunes pousses du *Salix amygdalina*, de quelques plantes de la famille des légumineuses et des Linées.

Les deux végétaux qui ont été le plus étudiés à ce point de vue sont la bourdaine (*Rhamnus frangula*) et le laurier-cerise (*Prunus Lauro-cerasus*), qui renferment une assez grande quantité d'amygdaline amorphe.

Wicke, Riegel, Bergmann, Michelson, Heumann, Winckler, Dink, Simon et Lepage ont essayé, mais en vain, d'en retirer un produit cristallisé. Lehmann n'a pas été plus heureux. Toutes mes tentatives ont également échoué.

SOUS-CHAPITRE II

PRÉPARATION

Winckler retira le principe actif du laurier-cerise d'après le procédé suivant :

Les feuilles convenablement divisées sont après une macé-

ration suffisante, traitées par l'alcool concentré bouillant. La liqueur alcoolique, séparée à l'aide d'une presse, est soumise à la distillation et l'extrait évaporé. Le résidu de l'évaporation est dépouillé par l'éther de la chlorophyle et des matières grasses. (Nous verrons plus loin ce qu'il faut entendre par matières grasses) et du tannin par une solution d'azotate de plomb. L'excès de plomb est enlevé par le sulfate de soude ; la liqueur évaporée de nouveau est traitée par l'alcool absolu. L'évaporation de cette solution laisse l'amygdaline amorphe qu'un nouveau traitement débarrasse des dernières traces de sulfate qu'elle pouvait contenir.

Simon traite la teinture alcoolique de feuilles sèches par de l'oxyde de plomb et évapore à siccité le produit filtré de couleur jaune rougeâtre et dépourvu de plomb.

Par ce procédé, Simon a obtenu de l'écorce de bourdaine $2/_{1000}$ de produit amorphe.

Riegel en a retiré la même proportion.

Michelson, ayant en vue de retirer les principes amers et colorants de l'écorce de bourdaine, épuise l'écorce par l'éther anhydre, puis par l'alcool à 95° bouillant. La solution alcoolique est précipitée par l'acétate de plomb et l'excès de plomb chassé par l'hydrogène sulfure. La solution est évaporée à siccité et le résidu traité encore une fois par l'éther est desséché dans le vide en présence de l'acide sulfurique.

Lehmann s'est assuré qu'une digestion du tourteau d'amandes amères à une température assez élevée en présence de l'oxyde de plomb, était sans action sur l'amygdaline cristallisée et ne faisait aucun obstacle à son obtention à l'état de pureté.

D'autre part, il a vu que la décoction alcoolique de l'écorce de bourdaine filtrée bouillante, concentrée, traitée par l'éther, mais non précipitée par l'oxide de plomb, donne un produit amorphe et très-impur.

Il a essayé l'action de l'alcool absolu sur l'écorce de bour-

daline et les feuilles de laurier-cerise, mais n'a pas pour cela obtenu un produit beaucoup plus pur.

Il s'est adressé au procédé de M. Simon un peu modifié. Il fait bouillir l'écorce dans l'alcool absolu, évitant ainsi la dissolution de la majeure partie du sucre amorphe. Il distille, et l'extrait alcoolique épuré par l'éther est traité par l'alcool absolu bouillant qui laisse déposer l'amygdaline amorphe presque complétement dépouillée de sucre. 2 kilog. d'écorces lui ont donné 14 gr. 3 de produit amorphe. Soit 0 gr. 7 p. 100.

Ces écorces, ainsi que l'avait vu Heumann sont plus riches en mars qu'en octobre.

Si M. Wicke a obtenu par la distillation plus d'acide cyanhydrique en décembre qu'au printemps, c'est qu'il a pris les feuilles, les écorces et les fruits. De plus, pendant l'obtention de l'amygdaline, une partie notable est décomposée.

Lehmann a retiré des feuilles de laurier fraîches 1,38 p. 100 de produit amorphe.

Dans mes expériences sur les feuilles de cerises et celles des autres plantes, j'ai presque toujours employé le procédé de M. Simon, un peu modifié. Si les feuilles étaient sèches, je les pulvérisais et les traitais à plusieurs reprises par l'alcool à 95° bouillant. Si elles étaient fraîches, je les faisais d'abord macérer dans l'alcool au même titre et, après avoir décanté ce véhicule, les feuilles étant devenues cassantes, je les contusais soigneusement et les traitais comme plus haut par l'alcool bouillant. Fraîches, les feuilles de cognassier m'ont présenté cette particularité qu'elles perdent de suite par la macération leur matière colorante verte et presque tous leurs principes. Quand on les a séparées de l'alcool qui les baignait, elles sont molles comme à l'état naturel et colorées en marron foncé comme des feuilles mortes.

Toutes les solutions alcooliques obtenues à chaud laissent, en se refroidissant, déposer au fond des vases une plus ou moins grande quantité d'une matière verte d'apparence gélatineuse.

Cette substance est surtout très-abondante dans le traitement des feuilles de laurier-cerise. L'ayant séparé par la filtration et lavé par l'alcool froid, je l'ai redissoute dans un peu d'alcool bouillant et par le refroidissement il s'est formé une sorte de gelée qui, vue au microscope, présente des globules verdâtres mélangés de sortes d'aiguilles ou de lames courbes réunies en étoiles.

En ayant réuni une certaine quantité, une étude plus approfondie m'a montré que j'avais affaire à de la cire végétale.

D'ailleurs, Garot en 1842 avait déjà signalé la présence de ce corps formant une mousse verte dans le chapiteau de l'alambic pendant la distillation de l'eau de laurier-cerise.

Les liqueurs alcooliques débarrassées de cette cire sont distillées jusqu'à ce qu'il reste une sorte d'extrait qui est divisé dans un peu d'eau chaude et agité avec de l'éther. Il se forme deux couches : l'une, brune inférieure, contient du tannin, du sucre, la laurocerasine, etc.; la couche supérieure, très-verte, contient des principes dont l'étude fera l'objet de la seconde partie de notre travail. L'éther est, à plusieurs reprises, renouvelé de façon à ne laisser aucun principe colorant ni autre dans la masse brune.

Au fur et à mesure que l'éther est moins coloré, on voit, entre les deux couches, nager une substance blanchâtre légère qui, au microscope, se montre formée de corpuscules amorphes, d'aiguilles prismatiques et de singuliers cristaux en forme de coin. L'excessive petite quantité de ce résidu insoluble dans les deux véhicules, ne m'a pas permis d'en connaître la nature. La couche aqueuse est filtrée et traitée par de l'hydrate d'oxyde de plomb qui la décolore en grande partie. La concentration des liqueurs laisse précipiter tout l'oxyde dissous. Le liquide est évaporé à siccité; pendant ce temps, il se brunit. Le résidu est traité par l'alcool absolu, et, par évaporation, j'obtiens l'amygdaline amorphe. Le produit, traité à plusieurs

reprises par l'alcool absolu, a toujours réduit la liqueur de Fehling.

J'ai essayé de traiter ce produit d'après le procédé de Kromeyer, pour l'obtention des glucosides à l'état de pureté. — Une petite quantité du produit a été dissoute dans l'eau et la solution concentrée, additionnée de charbon animal en grains, a été abandonnée à la dessication. La poudre est lavée à l'eau froide, puis traitée par l'eau bouillante. L'eau froide avait enlevé un peu de sucre; la solution dans l'eau bouillante évaporée a laissé un résidu amorphe moins coloré, mais agissant encore sur le liquide cupro-potassique.

Une petite quantité d'amygdaline amorphe ayant été dissoute dans l'alcool absolu à chaud, j'ai versé dans cette solution un peu d'éther et ai vivement agité, j'ai obtenu ainsi une masse spumeuse qui a été desséchée dans le vide. Le produit s'est présenté sous la forme de petites écailles très-hygroscopiques. Dans la masse qui avait absorbé de l'humidité, j'ai pu voir tout récemment que, parmi les écailles brunes, il s'était formé de petits amas blanchâtres où le microscope m'a fait voir de petites lamelles irrégulières. Seraient-ce là des centres d'une cristallisation confuse? Je n'ose le dire.

Ayant songé à la dialyse comme moyen de purification, j'ai constaté que l'amygdaline amorphe a un pouvoir osmotique supérieur à celui du corps cristallisé. Opérant avec le même appareil et des poids égaux des deux produits dans un même volume d'eau extérieur et intérieur la proportion du liquide qui s'est élevé dans le dialyseur pour un temps donné était bien plus considérable dans le cas de l'amygdaline amorphe que pour le produit cristallisé. Au reste, je n'ai retiré aucun autre résultat satisfaisant de cette expérience.

J'ai voulu alors m'adresser à la diæthéralyse, procédé donné par M. Legrip pour l'extraction des sucs végétaux: Si on plonge dans de l'éther des feuilles fraîches, l'éther se charge

de la matière colorante verte et chasse les sucs végétaux qui gagnent le fond du vase.

Dans les essais que j'ai tentés sur des feuilles diverses, j'ai vu que le suc contenait beaucoup de sucre et un peu d'amygdaline amorphe; dans les feuilles il restait encore de l'amygdaline qui pouvait être dissoute par l'alcool, le produit réduisait toujours la liqueur de Fehling un peu moins cependant que dans les procédés précédents.

Le procédé qui m'a donné le produit le plus pur est le suivant : De l'amygdaline déjà traitée par l'alcool absolu a été dissoute dans l'eau pure additionnée d'acétate de plomb ammoniacal. La liqueur filtrée a été traitée par le phosphate de soude et après nouvelle filtration évaporée à siccité à l'étuve et reprise par l'alcool pour la débarrasser du phosphate qu'elle contenait. Cette solution évaporée laisse l'amygdaline amorphe assez pure.

Tous ces produits amorphes réduisent, nous l'avons vu, la liqueur de Fehling, mais cette action est-elle bien due à du glucose ? J'ai, à plusieurs reprises, essayé de faire fermenter une petite quantité dissoute dans l'eau avec de la levure de bière. Quelquefois il ne s'est rien dégagé ; généralement le gaz formé n'est rien en comparaison du glucose indiqué par la réaction.

Dans tous les cas, il n'existe jusqu'ici aucun moyen connu pour retirer des feuilles de laurier et autres le principe décomposable, à l'état de pureté absolue et sous la *forme cristalline.*

SOUS-CHAPITRE III

PROPRIÉTÉS DE LA LAUROCÉRASINE

Telle qu'elle a été obtenue l'amygdaline amorphe desséchée dans le vide est plus ou moins colorée en jaune ou en brun. Elle est transparente, d'un éclat vitreux et résineux. Chauffée à 100° elle devient d'un brun foncé. Elle est soluble dans l'al-

cool. L'éther anhydre la précipite, dit Lehmann, sous forme de flocons blancs sans apparence cristalline qui, dans l'alcool, la glycérine, conservent leur aspect, mais tombent en déliquescence dans l'eau. Pour moi, j'ai vu généralement l'éther la précipiter sous formes de gouttelettes huileuses. Elle est inodore, soluble dans l'eau en toutes proportions, peu soluble dans l'alcool froid, très-soluble dans l'alcool bouillant. Elle dévie à gauche le plan de polarisation.

$$\alpha = -23°,4$$

M. O. Michelson attribue à l'amygdaline amorphe un équivalent d'eau de plus qu'au glucoside cristallisé. Il a vu dans la fermentation de cette substance se former un acide qu'il a pris pour de l'acide amygdalique et que M. Lehmann pense être de l'acide lactique.

La saveur de l'amygdaline amorphe est amère. Elle se rapproche de celle de la salicine. On ne perçoit qu'après plusieurs secondes la sensation des amandes amères. L'action de la salive a été, dans mes essais, bien plus lente sur l'amygdaline amorphe que sur le produit cristallisé.

La fermentation avec l'émulsine elle-même est moins rapide. Il serait bon, je crois, de suivre minutieusement les phases de cette décomposition. Chauffée sur une lame de platine, l'amygdaline amorphe dégage une odeur de caramel.

MM. Simon et Winckler ont vu que, chauffée avec de la baryte, elle dégage de l'ammoniaque et donne de l'amygdalate de baryte.

M. Lehmann a constaté que la baryte ne dégage, dans cette réaction, que la moitié de l'ammoniaque qu'elle mettrait en liberté dans un poids égal d'amygdaline cristallisée. D'autre part, des analyses du produit retiré de l'écorce de bourdaine et du laurier-cerise lui ont donné :

	Ecorce de Bourdaine.	Feuilles de Laurier-cerise.
Carbonne. .	42,24—42,14—42,1 —42,105	46,6 —46,8 —46,7 —46,11
Hydrogène. .	6,88— 6,92— 6,85— 6,84	6,50— 6,8 — 6,55— 6,43
Azote.	1,26— 1,28— 1,27— 1,22	1,39— 1,4 — 1,38— 1,35

La comparaison de ces chiffres avec ceux que fournit l'amygdaline cristallisée montre que, si dans celle-ci la proportion de l'azote au carbone est comme 1 est à 40 dans l'amygdaline amorphe, cette proportion est comme 1 est à 80.

De ces faits, M. Lehmann déduit qu'il faut considérer le corps décomposable des parties vertes non comme de l'amygdaline impure ou amorphe, mais comme une combinaison d'amygdaline, d'acide amygdalique et d'eau en quantité variable suivant les produits. Pour l'amygdaline de l'écorce de bourdaine il donne la formule :

$$C^{80}H^{78}AzO^{71} = C^{40}H^{27}AzO^{22} + C^{40}H^{26}O^{24} + 25HO$$

Pour le produit des feuilles de laurier-cerise il donne :

$$C^{80}H^{67}AzO^{60} = C^{40}H^{27}AzO^{22} + C^{40}H^{26}O^{24} + 14HO$$

Enfin le corps floconneux précipité par l'éther de la solution dans l'alcool absolu, c'est-à-dire le produit le plus pur desséché à 100°. aurait pour formule :

$$C^{80}H^{55}AzO^{48} = C^{40}H^{27}AzO^{22} + C^{40}H^{26}O^{24} + 2HO$$

Le nom d'Amygdaline amorphe est dès lors impropre et M. Lehmann propose de le remplacer par celui de lauro-cerasine. Ce serait un intermédiaire entre l'amygdaline et l'acide amygdalique comme l'hélicoïdine de Piria est un intermédiaire entre la salicine et l'hélicine.

Déjà Winckler avait émis l'hypothèse que ce corps devait être une combinaison entre l'amygdaline et un principe amer ou entre les éléments de l'hydrure benzylalocyanique et un principe amer qui, par l'émulsine, ne donne pas d'acide cyanhydrique.

CHAPITRE X.

L'ACIDE CYANHYDRIQUE ET L'ESSENCE PRÉEXISTENT-ILS DANS LA CELLULE VÉGÉTALE ?

L'étude purement chimique de mon travail est terminée, mais il est encore une question qui y a trait quelque peu et qui a passionné à certains moments des chimistes remarquables. Je crois ne pas devoir la passer sous silence.

L'acide cyanhydrique et l'essence préexistent-ils dans les cellules végétales ? — Peuvent-ils être contenus en même temps que l'amygdaline et la laurocérasine ? — Si, dans le commencement de ce siècle, on pouvait admettre que ces deux corps existent tout formés dans et par la cellule végétale, depuis les travaux de Robiquet et Boutron, de Liebig et Wœhler, cette hypothèse est devenue impossible.

Mais la réaction entre le glucoside et le ferment contenus dans des cellules voisines sans doute, les mêmes peut-être, ne peut-elle pas s'opérer dans l'intérieur et pendant la vie du végétal ? — Pour les amandes amères, la réponse ne saurait être douteuse, car l'huile d'amandes provient le plus souvent de l'expression des amandes amères. Si l'essence d'amandes amères existait dans la graine, elle serait en dissolution dans l'huile. Il en serait de même pour l'huile de marmotte retirée de l'amande des prunes.

Robiquet et Boutron, en traitant les amandes amères séchées par l'éther et par l'alcool fort, n'ont pu séparer d'huile volatile.

Je signalerai cependant le dégagement d'une notable proportion d'essence et d'acide prussique que j'ai observée en soumettant du tourteau bien sec et non odorant à la température de 150°.

D'autre part, ayant, pour la préparation de l'amygdaline cristallisée retirée d'amandes fraîches, broyé ces amandes avec de l'alcool, à 95, j'obtins une liqueur qui n'avait aucune odeur ni saveur cyanique; l'alcool distillé contenait au contraire de l'acide et de l'essence. Serait-il impossible de supposer que, au fur et à mesure que ces deux produits se forment par la décomposition de l'amygdaline, ils entrent dans une combinaison insoluble dans l'huile, mais décomposable lentement par la chaleur? Ou, faut-il admettre ici l'hypothèse générale de Feldhaus? la décomposition s'arrêterait à la formation de glucose et d'une combinaison d'acide et d'essence.

Pour les feuilles de laurier-cerise, la question de la préexistence a été longuement et soutenue et controversée.

En 1847, M. Lepage de Gisors présentait à l'Académie de médecine un mémoire sur l'histoire chimico-pharmaceutique du laurier-cerise. Il rappelait que M. Winckler, ayant distillé sans eau des feuilles de laurier-cerise, avait obtenu de l'essence et de l'acide cyanhydrique. Il avait lui-même coupé des feuilles par petits morceaux et les avait traitées par de l'éther qui avait dissous de l'essence et de l'acide.

Il avait vu que les feuilles sèches ne renferment plus d'essence, car elles n'en abandonnent pas à l'alcool et à l'éther froids. M. Lepage concluait à la préexistence, mais il n'avait pas pris toutes les précautions nécessaires pour être sûr de ce qu'il avançait.

MM. Bouchardat, Dorvault, Gobley lui firent remarquer que l'action de couper les feuilles en morceaux mettait en présence le glucoside et le ferment. Il fit alors macérer dans l'éther des feuilles fraîches entières et vit celui-ci se charger encore d'essence.

M. Guibourt lui objecta que l'éther exerçait sur les cellules de la feuille un froissement par lequel le suc était extravasé et la réaction possible. M. Lepage plongea ses feuilles entières dans l'eau bouillante et les soumit à la distillation. Il obtint ainsi

une eau distillée dans laquelle il caractérisa la présence de petites quantités d'acide cyanhydrique et ne trouva pas d'essence. Les feuilles laissées, au contraire, quelque temps en présence d'eau froide fournirent un hydrolat chargé.

A la suite de cette expérience, il partagea l'opinion de ses adversaires et nia la préexistence, de l'essence du moins.

Ces expériences n'étaient cependant pas plus concluantes dans ce sens que les premières dans l'autre. Elles prouvaient bien (personne ne l'avait nié) que la majeure partie des produits que l'on peut retirer sont en combinaison complexe et non en liberté; mais elles ne montraient pas encore qu'il ne peut exister de petites quantités sous ce dernier état. Il avait trouvé un peu d'acide cyanhydrique et pas d'essence. Cela est naturel; les moyens de déceler l'acide étant excessivement puissants relativement à ceux qui caractérisent l'essence.

Depuis, M. Simon a écrit que la dessication fait perdre à l'écorce de bourdaine et aux feuilles de laurier-cerise l'acide cyanhydrique qu'elles contiennent tout formé. J'ai, pour élucider cette question, fait les recherches suivantes :

Des feuilles fraîches entières sont plongées dans de l'alcool et abandonnées quelque temps. Ce liquide renferme un peu d'acide cyanhydrique, il a l'odeur et la saveur du kirsh jointe à une saveur étrangère que je crois devoir comparer à la saveur de la teinture de coca. D'autres feuilles sont traitées par l'alcool et quand, au bout de quelques heures, elles sont devenues très-cassantes, elles sont plongées dans de l'éther. Ce véhicule abandonné à l'air s'évapore et laisse un résidu verdâtre où l'odeur d'essence est très-manifeste. Je ne crois pas que le froissement ait là donné lieu à une fermentation, car au fur et à mesure de l'arrivée de l'alcool l'émulsine était rendue inactive.

Des feuilles sèches pulvérisées, traitées par de l'alcool ou de l'éther froids donnent un liquide ne renfermant ni essence ni acide; mais si l'on vient à chauffer au bain-marie le mélange

alcoolique, le produit distillé a une odeur et une saveur de kirsh des plus agréables.

Je crois donc pouvoir renouveler l'hypothèse que j'émettais plus haut : c'est-à-dire que dans l'intérieur des organes foliacés et dans ceux surtout où la proportion d'eau est plus grande, la réaction peut commencer au sein de la cellule. La proportion des produits formés est toujours excessivement petite. Ces deux corps doivent petit à petit donner naissance à une combinaison décomposable pendant la distillation de l'alcool, ou la fermentation intra-cellulaire s'arrête à la formation de ce produit.

Partant de ce point de départ, de nouvelles recherches sont nécessaires et pourront être intéressantes.

Je rappellerai encore que certaines fleurs bien entières telles que celles des *Prunus Padus*, dégagent pendant la vie une odeur cyanique manifeste (1).

CHAPITRE XI.

PHARMACOLOGIE.

De l'amygdaline, ou plutôt des produits de sa décomposition, proviennent un certain nombre de préparations faites avec les végétaux qui la renferment. Certaines d'entre elles sont usitées

(1) J'ajouterai toutefois que Joseph Laviny, dans un Mémoire présenté en 1812 à l'Académie de Turin, rapporte des expériences qu'il a entreprises sur l'air contenu dans les feuilles de laurier-cerise. Cet air est pour lui semblable en tout point à l'air respirable, il ne contient pas d'acide prussique. Des oiseaux et des cochons d'Inde ont été maintenus un certain temps sans inconvénients sous des cloches renfermant des branches de laurier-cerise.

Globert dit naïvement, quelques années avant, que les hommes peuvent se reposer et jouer impunément sous cet ombrage.

Wésalie, enfin, raconte que la fauvette à tête noire niche dans le feuillage.

Mon hypothèse expliquerait le non-dégagement d'acide cyanhydrique dont la présence à l'intérieur a été souvent constatée.

en pharmacie, d'autres dans les usages domestiques. Les premières sont les hydrolats et les essences d'amandes amères, de cerises noires, de feuilles de pêcher, de laurier-cerise.

Les secondes sont les eaux-de-vie de noyaux, le kirsch, le quetsch, le persico, le marasquin, qui sont des liqueurs de table. Les anciens employaient les amandes amères pour dissiper l'ivresse. On les emploie encore dans les campagnes contre les vers intestinaux et comme fébrifuges. Leur émulsion jouit d'une ancienne réputation contre les taches de la peau, et particulièrement les éphélides, contre le prurit dartreux et variolique. Elle est le véhicule de la lotion de Gowland. Le mâchage des amandes amères a été proposé par Deleschamps pour enlever les mauvaises odeurs de la bouche. Les médecins arabes font disparaître (?) les taches de rousseur par des frictions de pâte d'amandes amères et douces.

Nous avons étudié déjà l'essence d'amandes amères, nous n'y reviendrons pas. Dans la préparation de cette essence se forme aussi un hydrolat assez employé autrefois, presque abandonné aujourd'hui. Cette eau contient de l'huile volatile, de l'acide cyanhydrique, des traces de benzimine et de benzoïne.

Quand on a en vue la préparation de l'hydrolat, on doit retirer deux fois autant de produit que de tourteau. Il faut considérablement abaisser la température du serpentin pour éviter la déperdition de l'acide qui abonde dans les premiers produits.

La décomposition du tourteau se produit à la température ordinaire ; elle réussit mieux lorsqu'on a laissé les éléments en contact cinq à six heures à une température de 30° à 40°. La quantité d'eau que l'on emploie a une influence marquée sur la réaction ; la décomposition cesse quand l'eau est saturée d'essence, S'il y a moins d'eau que l'essence séparée n'en exige pour se dissoudre, une partie de l'amygdaline reste indécomposée.

D'après Geiger, 30 gr. d'eau d'amandes amères contiennent 3 cent. d'acide pur. Geiger et Liebig ont montré que, même dans des flacons bien bouchés, elle s'altère avec le temps.

Liebig et Wœhler ont, pour remplacer cette eau, préparé une émulsion d'amandes à laquelle on ajoute de l'amygdaline.

Un gramme de glucoside représente 5 cent. d'acide cyanhydrique.

Les cerises noires servent à préparer une essence et un hydrolat analogues aux préparations d'amandes amères.

Le kirsch-wasser, ou kirschenwasser, et par abréviation kirsch est fabriqué en Suisse, en Allemagne, dans les Vosges, la Meurthe, surtout dans la Forêt-Noire par la distillation du suc fermenté de merises ou cerises noires, sur les noyaux. Affaibli, c'est l'alcoolat de cerises noires des pharmacopées allemandes. Le marasquin de Zara ou maraschino, obtenu en Dalmatie, le Persico se préparent par la fermentation des prunes et des pêches.

Ces produits, quoi qu'on en ait dit, renferment toujours de l'acide cyanhydrique. La proportion de cet acide dans le kirsch est d'après M. F. Boudet de 3 à 5 millig. pour 100 gr., 7 à 10 millig. d'après Gentilhomme. Dans le commerce on fabrique souvent cette liqueur de toutes pièces avec de l'alcool et de l'eau de laurier-cerise à poids égal. Pour reconnaître cette fraude, on avait proposé d'ajouter une pincée de bois de gayac rapé dans 6 à 8 gr. du liquide, qui, s'il est naturel, prend aussitôt une couleur indigo ; les produits falsifiés se colorent en jaune. Mais M. J. Hardy « 1872 », et M. Boussingault « 1874 » ont prouvé que cette coloration bleue était due à une petite quantité de cuivre, que des kirschs naturels pouvaient ne pas la fournir.

Le meilleur procédé est encore le titrage en acide cyanhydrique ; le kirsch ne doit pas en contenir plus de 0,10 par litre.

De toutes ces préparations à base d'acide cyanhydrique, la plus employée est l'eau de laurier-cerise.

Le laurier-cerise « *Cerasus lauro cerasus* » est un arbrisseau croissant spontanément près de la mer Noire. Belon est le premier qui l'aperçut aux environs de Trébizonde, en 1546. Clusius reçut le premier pied qui arriva en Europe en 1576. Il s'est facilement acclimaté dans toutes les régions tempérées de l'Occident. En Italie, il croît en massifs épais. Là s'est préparée pendant longtemps une huile essentielle dont on mêlait quelques gouttes dans le lait et les ragoûts; mais des empoisonnements ayant eu lieu à plusieurs reprises, Léopold, grand duc de Toscane, en défendit la vente et la fabrication.

Il existe dans les jardins deux variétés, l'une (caucasica) au feuillage vert sombre; l'autre (colchica) d'un vert glauque.

A la fin du siècle dernier, et au commencement de celui-ci, de nombreux chimistes s'occupèrent de son poison que Fontana comparait comme action au ticunas américain; entre autres, Fontana, Duhamel, Malden, Baglies, Mortimer, Ingenhousz, Nichols, Langrish, Vater, Rattray. En 1812, Lamy en tenta l'analyse. Garot en 1822 signala la présence d'une cire dont j'ai déjà dit quelques mots. Il a remarqué qu'au mois d'avril cette cire est plus abondante, l'huile volatile en minime quantité. Au mois d'août au contraire, la cire diminue et la quantité d'huile volatile qu'on en peut retirer est plus grande. M. Lepage a étudié quelles sont les conditions les plus favorables pour obtenir un hydrolat le plus chargé possible.

Il a vu que par la dessication ces feuilles perdent une grande partie de leur propriété : l'essence et l'acide disparaissent, mais elles contiennent encore tout le principe qui, mis en contact avec l'émulsine, peut être décomposé en huile volatile et en acide cyanhydrique. Il a constaté qu'après la distillation l'alcool pouvait encore enlever aux feuilles une notable proportion d'amygdaline amorphe. Il a prétendu qu'en laissant

macérer les feuilles dans l'eau avec du lait d'amandes, on n'obtient pas plus de produit (1).

Le procédé de préparation est le suivant : on contuse les feuilles, on les mélange avec trois fois leurs poids d'eau et on distille à la vapeur, d'abord très-lentement jusqu'à 60°. On recueille 1 proportion 1/2 de produit que l'on agite pour dissoudre l'essence, et l'on filtre au papier mouillé pour séparer celle-ci.

L'hydrolat ainsi obtenu contient de 0,055 à 0,070 p. 100 d'acide cyanhydrique, il faut l'étendre d'eau de façon à ce que la proportion soit de 0 gr. 50 centigr. par litre.

Cette eau peut facilement se conserver longtemps dans des flacons pleins et bien bouchés ; mais elle s'altère très-vite dans les flacons en vidange. Deschamps d'Avallon, a proposé de l'additionner d'une goutte d'acide sulfurique par litre.

Les feuilles de pêcher et d'amandier peuvent donner des produits analogues. Tous ces hydrolats doivent être rigoureusement titrés de temps en temps par les pharmaciens.

Liebig a donné un procédé élégant de dosage basé sur ce que le cyanure de potassium formé par l'action de l'acide prussique sur la potasse est décomposé par le nitrate d'argent. Mais le cyanure d'argent se dissout jusqu'au moment où la liqueur contient un cyanure double d'argent et de potassium à équivalents égaux ; à partir de ce moment, 1 goutte de nitrate d'argent forme un précipité stable. Chaque équivalent d'argent dissous représente deux équivalents d'acide prussique.

M. Buignet a fait au procédé de Liebig un certain nombre d'objections qui ont été levées par M. A. Petit dans un travail publié dans le bulletin général de thérapeutique.

M. A. Petit a montré qu'une petite quantité d'acide nitrique ajoutée à une solution de nitrate d'argent s'oppose d'une façon

(1) M. Paton, dans une thèse sur l'eau de laurier-cerise, et M. Adrian ont constaté que le mois de juillet est le meilleur moment pour la préparation de cet hydrolat.

absolue à la réduction. Il a déterminé la quantité de potasse qu'on peut ajouter sans modifier le dosage.

J'ai eu occasion de faire de nombreux dosages par le procédé ainsi modifié et il donne des résultats infiniment plus exacts que les autres modes opératoires.

M. Buignet a donné un procédé que tout le monde connaît ; je rappellerai seulement ce sur quoi il repose : « Si dans une solution d'acide cyanhydrique additionnée d'un excès d'ammoniaque on verse une solution de sulfate de cuivre goutte à goutte, la couleur bleue céleste de sulfate de cuivre ammoniacal n'apparaîtra que quand il se sera formé un cyanure double de cuivre et d'ammoniaque. »

Dans cette opération il se forme souvent un trouble dû à la combinaison de l'ammoniaque et de l'essence. M. Marais conseille d'ajouter un peu d'alcool ; je crois que cette addition est mauvaise ; après un certain nombre de dosages, j'ai constaté qu'elle était inutile, et que, de plus, elle changeait d'une façon notable le titre de l'eau ; à chaque addition d'alcool ajoutée au moment où le bleu céleste apparaissait, cette coloration était détruite, et il fallait verser une plus grande quantité de la solution cuprique.

M. Lepage a recherché quels étaient les réactifs et de l'acide et de l'essence dans les divers hydrolats. Pour l'acide, il a étudié les réactions de l'azotate d'argent, du sulfate ferroso-ferrique, des sels mercureux, la coloration bleue fournie par la teinture de gayac et une solution cuprique.

Pour l'huile volatile, il a longuement expérimenté l'action de l'ammoniaque qui donne de l'hydrobenzimine ; de l'iode, du brome, qui sont absorbés.

Il avait surtout en vue de différencier les hydrolats de laurier-cerise et d'amandes amères.

Pour tous les deux, les réactifs de l'acide cyanhydrique donnent les mêmes résultats.

A propos de l'action de l'ammoniaque sur ces eaux distil-

lées une longue discussion a eu lieu entre de nombreux praticiens.

En 1839, Veltmann avait avancé que l'ammoniaque donne un trouble par son agitation avec l'eau de laurier-cerise, et ne donne rien avec l'eau d'amandes amères. En 1843, Webeer, de Neuenhauss, disait au contraire que ce réactif n'avait pas d'action sur la première et troublait la seconde.

M. Lepage a trouvé dans tous ses essais que ces deux hydrolats étaient également troublés.

Pour moi, j'ai fait un certain nombre d'expériences sur des eaux de cerises noires, de laurier-cerise, et d'amandes amères, et suivant la provenance, chaque espèce m'a donné des résultats divers. J'attribue cette différence à la préparation. Les hydrolats qui doivent être expédiés sont souvent obtenus excessivement concentrés et coupés ensuite avec de l'eau pour les ramener au titre normal ; l'essence est donc diluée. Si on étend de moitié d'eau une eau distillée qui donne un trouble, après cette opération il ne se forme plus le moindre louche. Le Dr Aschoff, de Bielefeld, prétendait que, avec trente gouttes d'hydrolat de laurier-cerise, 0,05c de sulfate de quinine donnaient une masse solide, et une bouillie liquide avec égale proportion d'eau d'amandes.

En 1844, Righini, d'Ollegia, disait que quelques gouttes de sulfotartrate de quinine font blanchir immédiatement l'eau de laurier-cerise ; tandis qu'avec l'hydrolat d'amandes amères il se forme des gouttes huileuses, qui tombent au fond du vase.

Ces réactions ne valent rien.

M. Lepage indique comme seule caractéristique l'action du chlorure d'or ; quelques gouttes donnent aux deux eaux une teinte jaune ; mais après 24 heures, l'hydrolat d'amandes est décoloré ; celui de laurier-cerise a conservé sa teinte.

Pour remplacer ces eaux distillées, les pharmacopées anglaises ont proposé une solution d'acide 5 gouttes, essence 0 gr. 30 pour 240 gr. d'eau distillée. Il existe encore une

multitude de formules de solutions d'acide cyanhydrique aqueuses ou alcooliques, et de préparations extemporanées. Je n'ai pas à m'en occuper. Toutes ces préparations cyaniques ont été employées contre les névralgies convulsives, les douleurs cancéreuses, les toux fébriles, la coqueluche, les palpitations, les gastralgies opiniâtres. Leurs propriétés contre la phthisie sont aujourd'hui mises en doute.

A l'extérieur on s'en est servi en lotions dans les ulcères cancéreux el les affections cutanées accompagnées de démangeaisons.

Deschamps, d'Avallon, et Béranger de Lausanne, ont signalé l'incompatibilité de ces produits avec les sels mercureux : calomel, tartrate et acétate mercureux, turbith, qui donnent naissance à du mercure, et à du cyanure mercurique éminemment toxique.

On a aussi employé avec succès contre les brûlures les feuilles de laurier-cerise, dont on enlevait l'épiderme inférieure, et dont on faisait une pâte.

M. Lepage avait proposé une alcoolature de ces feuilles ; ce médicament serait certes très-agréable, car outre la saveur d'amandes amères, il en possède une autre se rapprochant de la saveur de la teinture de coca, mais il serait difficilement semblable toujours à lui-même.

Nous avons dit que l'amygdaline n'est pas toxique ; que l'essence pure ne l'est pas non plus. Nous ne nous occuperons pas de son étude toxicologique ayant étudié les effets de l'acide cyanhydrique à son histoire spéciale.

CHAPITRE XII

PHYSIOLOGIE

Le nombre de questions physiologiques qui se présentent à l'esprit à propos de l'amygdaline est très-considérable. C'est un sujet qui avait à peine été traité jusqu'à cette année. Divers praticiens avaient signalé, ainsi que nous l'avons vu, que le principe se trouve en plus ou moins grande quantité dans le laurier-cerise suivant les saisons. Robiquet, dans un mémoire sur l'arome, publié en septembre 1820, dans les annales de physique et de chimie, disait entre autres choses que les amandes amères à l'état de gelée n'ont qu'une odeur fade analogue à l'empois d'amidon; mais à mesure que l'altération ammoniacale se produit, l'odeur d'essence d'amandes amères se manifeste de plus en plus. Enfin, j'ai raconté les discussions sur la préexistence ou non de l'acide cyanhydrique et de l'essence dans les feuilles. C'est là tout ce que nous avons rencontré. Le champ d'étude était donc vaste. J'avais songé à suivre le glucoside depuis son apparition dans le bourgeon jusqu'à sa disparition dans l'amande germée. J'avais constaté dans les fleurs jeunes d'amandes amères l'absence de tout principe décomposable par l'émulsine, et me proposais de continuer lentement cette étude lorsque M. Portes communiqua à la Société d'émulation la découverte qu'il avait faite de l'asparagine dans les amandes douces et amères. Il pensa à connaître le moment ou apparaît ce produit et fut amené par là à étudier les modifications que la nature imprime aux principes immédiats de ces graines. L'amygdaline étant au nombre de ces principes, et d'une constatation facile, son attention se porta naturellement sur ce corps. Ayant eu connaissance de ce travail, les liens d'ancienne amitié qui m'unissent à mon savant

collègue m'ont fait un devoir de lui abandonner cette intéressante poursuite, que, placé dans de meilleures conditions que moi, il pouvait plus facilement et plus rapidement mener à bien.

M. Portes a pris pour point de départ l'observation de Robiquet, et s'est posé les questions suivantes :

1° Les amandes amères, dans leur jeune âge, lorsque l'embryon n'est pas visible, lorsque le périsperme occupe à peu près toute la cavité nucellaire, et que l'endosperme est à peine apparent, contiennent-elles de l'amygdaline?

2° Leur composition est-elle toujours différente de celle des amandes douces?

3° S'il existe de l'amygdaline et que l'émulsine manque, à quelle époque celle-ci apparaît-elle?

4° Où prend naissance l'amygdaline? se trouve-t-elle localisée dans une partie de la graine?

5° Comment cette substance pénètre-t-elle dans les cotylédons?

Pour résoudre ces questions, M. Portes a fait par mois deux analyses chimiques complètes et deux examens organographiques de la graine.

Dans ces recherches il a vu que les jeunes amandes amères, quoique n'ayant pas le goût amer, donnent avec le lait d'amandes la réaction de l'amygdaline; que ce produit est, à cette époque, assez peu stable pour être décomposé par la levure de bière.

Comme moyen d'investigation, il s'est servi seulement de l'odorat, après addition de lait d'amandes.

(15 mars). Les amandes amères sont constituées par un périsperme peu succulent, un albumen nucellaire très-développé, un albumen du sac embryonnaire très-long et à peu près vide de matière organisée. A cette époque, les matériaux du périsperme sont à peine décomposables par le lait d'amandes; l'é-

pisperme, au contraire, fournit sous cette influence une odeur cyanique.

(25 avril). Le second albumen est développé, sa consistance est et restera plus compacte que celle du perisperme; aucune odeur par le lait d'amandes ne se manifeste nettement.

L'épisperme donne franchement la réaction caractéristique; pour le périsperme, odeur encore plus forte qu'en mars.

(12 mai). L'endosperme a son maximum de développement, il remplit complétement le sac embryonnaire dont la portion inférieure s'est rétractée, l'embryon est nul à l'intérieur, les cotylédons et SURTOUT la radicule sont assez développés.

(25 mai). Les cotylédons ont de 3 à 4^{mm} de longueur, la radicule 1^{mm} à $1^{mm}5$; l'endosperme se résorbe; l'épisperme et le périsperme sont moins amers; l'endosperme est très-mince et donne à peine d'acide cyanhydrique. L'embryon par simple trituration en fournit, il contient donc de l'émulsine.

(25 juin). Plus d'endosperme, périsperme presque nul, les cotylédons ont leur taille et leur réaction connue.

L'amygdaline est donc localisée dans l'épisperme, la petite quantité trouvée dans le périsperme provenant de l'autre enveloppe qui paraissait encore adhérer. Cette substance ne pénètre pas dans l'embryon par les cotylédons, mais de la façon suivante :

La radicule une fois visible prend momentanément un accroissement relativement plus grand que les autres parties de l'embryon; elle fait saillie et soulève l'épisperme avec lequel elle communique par des faisceaux vasculaires.

C'est par elle, et rien que par elle, que l'embryon reçoit l'amygdaline.

Quant aux cotylédons, c'est de l'endosperme, non du périsperme qu'ils reçoivent leurs produits.

En résumé, les amandes amères jeunes contiennent de l'amygdaline.

Elles ont toujours une composition différente de celle des amandes douces.

L'embryon seul renferme de l'émulsine, il paraît assez tard.

L'amygdaline se localise dans les téguments de la graine, qu'elle abandonne peu à peu pour pénétrer dans les cotylédons par la radicule.

M. Portes est allé déjà loin dans l'étude de ces phénomènes physiologiques, mais il reste encore bien des points à élucider :

D'où vient le glucoside? Les feuilles qui renferment la laurocérasine sont-elles les organes de la fabrication? Comment s'opère la décomposition, pour fournir le produit cristallisable à l'ovaire fécondé?

Ces questions et bien d'autres se sont présentées à la pensée de M. Portes et à la mienne ; l'échange de nos hypothèses nous a engagés à faire ensemble cette étude.

Au printemps prochain, nous unirons nos efforts pour lever, autant que possible, le voile qui couvre encore d'obscurité cette partie de la vie végétative.

Nous nous proposons d'aborder le problème de la façon suivante :

Extraire et doser séparément l'amygdaline contenue dans le bois pulvérisé et dans l'écorce divisée ; plus tard, dans ces menues parties, et les bourgeons floraux et foliacés ; plus tard encore, répéter ces expériences dans les feuilles et dans les fruits ; enfin, rechercher si les phénomènes observés sont identiques, en prenant diverses drupacées renfermant le glucoside.

Je crois avoir terminé ici l'histoire de l'amygdaline. J'ai inscrit dans le cours de cette monographie bien des points d'interrogation, j'en ai fait disparaître quelques-uns, j'espère ne pas laisser à d'autres le soin de supprimer tous ceux qui restent.

DEUXIÈME PARTIE

DE L'ACIDE PHYLLIQUE

Parmi les principes immédiats contenus dans les organes verts des végétaux, il en est qui, comme les gommes, les tannins, la dextrine, les sucres, l'amidon, ont été l'objet de nombreux travaux et sont en ce moment à peu près complétement connus. D'autres, comme les essences, les huiles, ont été envisagés au point de vue des services que l'on peut en tirer ; leur histoire est assez avancée. Mais il est toute une classe qui a été jusqu'ici laissée de côté et qui pourtant, au point de vue physiologique, peut offrir un grand intérêt. C'est celle des produits ternaires dits résineux.

Si les résines fournies en grande quantité par les troncs des légumineuses, des conifères, des térébenthacées ont été longuement étudiées; s'il en est de même pour les gommes résines des ombellifères, il règne encore beaucoup d'obscurité sur ces corps, malglé les travaux de Pelletier, Bucchner, Braconnot, Unverdorben, Berzelius, Johnston, Christison, etc. Fort peu de recherches d'ailleurs ont été faites sur les principes résineux renfermés dans les cellules des feuilles où ces produits sont en petite proportion.

On trouve un nombre considérable d'analyses de végétaux divers; mais leurs auteurs ont toujours rangé sous le nom de

matières grasses ou de résines les substances qui nous occupent et n'ont pas poursuivi plus loin leurs recherches.

M. Lamy a retiré du *protococus viridis* un acide auquel il a donné le nom d'acide phycique ; je montrerai quels rapports et quelles différences existent entre ce principe et celui que j'ai découvert. — C'est dans le laurier-cerise que je l'ai d'abord aperçu ; je l'ai retrouvé dans les feuilles des amygdalées, dans celles de l'érable et dans d'autres encore. Mais ce produit est-il répandu dans les feuilles de tous les végétaux supérieurs ? C'est ce que je ne saurais dire aujourd'hui. Ces recherches que je poursuis toujours me permettront de le savoir.

J'ai dit plus haut que, si on traite par l'éther l'extrait alcoolique des feuilles du prunus lauro-cerasus redissous ou plutôt divisé dans de l'eau très-peu alcoolique, il se forme deux couches : l'une, l'inférieure, renferme les produits solubles dans l'eau, et étudiés dans la première partie de ce travail ; l'autre est la couche éthérée fortement colorée en vert. Par plusieurs additions d'éther nouveau, on finit par enlever tous les principes colorants et autres, solubles dans ce véhicule, et contenus dans l'extrait. On voit alors nager à la surface de la couche aqueuse de petites masses blanchâtres, insolubles dans l'eau et dans l'éther. Je les ai déjà signalées.

Les solutions éthérées ont été filtrées et distillées ; elles ont laissé un résidu formé d'une multitude de petits grains cristallins brillants et colorés en vert.

Je ne rapporterai pas ici toutes les expériences que j'ai faites pour débarrasser ces grains de la chlorophylle qui les souille. Tous les véhicules neutres ne m'ont donné aucun résultat ; ils agissaient de la même façon sur les grains et la matière colorante.

J'ai alors dissous ceux-ci dans l'éther et ai essayé l'action du charbon animal sur cette liqueur. Ce charbon retient toute la matière colorante verte, mais n'a aucune affinité pour la matière colorante jaune, la xanthophylle qui est, je le fais

remarquer en passant, bien plus abondante dans les feuilles fraîches que dans les feuilles sèches.

Le liquide jaune éthéré est distillé et laisse des grains colorés en jaune et souillés par une matière huileuse, qui a une odeur d'huile de poisson, développée surtout dans le filtre qui retient le noir animal.

Cette masse impure est traitée par l'eau bouillante. Rien n'entre en solution, mais une certaine quantité d'huile vient nager à la surface. Elle peut être enlevée facilement. En jetant sur un filtre, l'eau à 100° entraîne à travers les pores une nouvelle proportion de matière grasse et de la matière jaune qui y est unie.

La partie restée sur le filtre est dissoute dans une très-petite quantité d'éther à chaud. Ce liquide est versé dans une capsule et abandonné à l'évaporation. Il se forme ainsi à la partie supérieure de la capsule une couronne brune et grasse que nous avons enlevée. Au fond du vase est une masse amorphe et pulvérulente très-peu jaune, toujours formée de grains brillants. Cette poudre est plus lourde que l'eau, fond vers 150° en un liquide brun qui prend un aspect cireux par le refroidissement. Ce produit est encore très-impur. Nous verrons plus loin le moyen de le purifier.

Toutes les matières grasses ayant été réunies et fondues dans le liquide aqueux filtré porté à l'ébullition, je les ai abandonnées dans une capsule et ai vu au bout de peu de jours paraître des lames cristallisées que je conserve pour une étude ultérieure.

Dans une de mes expériences j'avais employé de la poudre de feuilles sèches ; j'avais traité cette poudre par de l'hydrate d'oxide de plomb et après dessication à l'air j'en avais obtenu une liqueur alcoolique relativement peu colorée en vert. Cette liqueur, après décoloration au charbon, était d'une teinte jaune légère ; le produit de la distillation était en grains amorphes peu colorés. Ces grains dissous dans l'éther ont donné un liquide qui s'est décoloré complétement par le

charbon animal, et après distillation, j'ai obtenu une très-belle poudre blanche nullement souillée par de la matière grasse.

Ce procédé peut donc être employé mais il donne fort peu de substance; il doit y avoir en partie combinaison avec le plomb. J'indiquerai plus loin un autre moyen d'obtenir le produit absolument pur. C'est sur la substance blanche précédente que mes premiers essais ont été faits.

Cette poudre est formée par des grains plus ou moins gros, brillants et agissant sur la lumière polarisée dans divers sens. On peut les comparer à des polyèdres à faces sphériques.

Ils sont absolument insolubles dans l'eau, n'ont ni saveur, ni odeur; le toucher ne présente rien de particulier ni de comparable à la sensation produite par la poudre de résine.

Ces grains sont un peu solubles dans l'alcool froid, très-solubles dans l'alcool chaud, le chloroforme, la benzine, le sulfure de carbone, les huiles grasses et volatiles.

L'évaporation des solutions de ces liquides vaporisables laisse toujours précipiter des grains amorphes. Cependant le chloroforme a quelquefois laissé à chaud un résidu qui, au moment de la volatilisation des dernières parties du véhicule, semblait crépiter et présentait au microscope des angles très-aigus, mais sans indice de cristallisation définie.

Ces grains sont peu solubles dans la glycérine. Si dans ce liquide on verse une petite quantité de poudre et si l'on chauffe suffisamment, on voit la masse s'agglomérer, et par refroidissement le microscope montre des cristaux bien définis.

Si l'on chauffe la poudre sur une lame de platine, on la voit fondre, donner des vapeurs blanches dont l'odeur est agréable. Cette odeur est intermédiaire entre celle du caoutchouc et de l'encens; puis le produit brûle en donnant une flamme fuligineuse, et il ne reste aucun résidu.

En modérant l'action de la chaleur et en suivant la progression, j'ai constaté que le point de fusion du produit pur est entre 170° et 172°. Dès ce moment, l'odeur commence à apparaî-

tre ; les fumées blanches se forment après. Si l'on vient à refroidir le liquide limpide et transparent obtenu, on voit à la même température de 170° le corps reprendre la forme solide, conserver quelque temps l'aspect vitreux ; plus tard, il fait entendre un crépitement et devient opaque. Examiné au microscope, il se montre formé de débris transparents à cassure conchoïde, comme celle de la colophane. Nous verrons plus loin qu'il n'en est pas toujours ainsi.

Si on vient à chauffer de nouveau, la fusion se manifeste comme précédemment ; vers 240°, les vapeurs blanches sont très-abondantes, et tout le liquide entre en ébullition. En poussant encore la chaleur, on voit le liquide monter sur les parois et se colorer en brun ; les fumées blanches se manifestent de plus en plus et prennent un peu d'odeur empyreumatique. Ayant condensé un peu de ces vapeurs, je les ai vues formées par des gouttelettes huileuses. C'est donc un produit de décomposition.

Dans un de ces essais, après avoir décomposé par la chaleur une petite quantité de mon produit dans un long tube, j'ai ajouté de l'éther qui a dissous les produits de décomposition. Par évaporation dans un verre de montre, il est resté un liquide empyreumatique huileux et un peu jaunâtre, qui, abandonné à l'air pendant deux jours, a pris une teinte violacée améthyste assez jolie, pendant que dans l'intérieur de la masse se formaient des irradiations de belles aiguilles prismatiques colorées également en violet.

Si, au lieu de chauffer de la poudre dans un tube, on la chauffe en couche mince sur une lame de verre, il se forme par refroidissement des cristaux visibles à l'œil nu, partout où la masse était peu épaisse. Dans les autres points on aperçoit la cassure conchoïdale.

Ces cristaux sont bien séparés, ce sont alors des tables hexagonales ou des triangles réguliers. Ou bien ils sont groupés en étoiles et ce sont des lamelles prismatiques allongées

terminées par des pointements dont l'angle est celui de l'hexagone.

Ce produit est donc un corps identique à lui-même et bien défini.

Sa solution alcoolique dévie à droite le plan de polarisation. J'ai trouvé que son pouvoir rotatoire moléculaire était $\alpha j = +28°,2$. Pour obtenir la densité je n'avais aucun appareil voulu. J'ai donc eu recours à un expédient qui m'a donné un chiffre très-approché. J'ai fait des solutions de nitrate de potasse de différentes densités, de 1010 à 1020. J'ai fait chauffer ma substance dans chacune de ces solutions jusqu'à ce que, par l'ébullition, tout l'air interposé ait été chassé. J'ai abandonné au refroidissement et ai constaté que dans les deux premières elle gagnait le fond des tubes. Dans les solutions de 1012 à 1015, elle nageait dans le liquide. Dans celles d'une densité supérieure à 1015, elle montait à la surface.

Je crois donc pouvoir lui assigner une densité d'environ 1013.

Quand j'aurai une quantité plus considérable de ce corps, je vérifierai ce chiffre sur une masse fondue.

Les solutions alcooliques et éthérées de ce cops sont neutres au papier de tournesol ou très-faiblement acides. Il ne reduit pas la liqueur de Fehling, il n'est pas modifié par une ébullition avec les acides étendus; dans quelques essais peu approfondis, il est vrai, je n'ai constaté aucune action sensible de la part de l'iode, du brôme et des corps oxydants.

Chauffé avec de la potasse, ce nouveau corps ne dégage pas de traces d'ammoniaque. En ayant abandonné une petite quantité dans une solution assez concentrée de potasse, je ne vis d'abord aucune action; mais après quelques jours de contact, je pus constater au microscope la formation de belles aiguilles prismatiques à base carrée, partant d'un centre commun.

Ayant répété l'expérience sur une plus grande proportion,

je vis le phénomène se reproduire. Ces cristaux lavés à l'eau froide laissèrent par calcination un résidu faible mais sensible. Je me trouvais donc en présence d'un sel, mais mon produit était-il décomposé par la potasse ou se comportait-il directement comme un acide? L'examen de la liqueur potassique dans laquelle s'était opérée la réaction me montra qu'il n'y existait aucun corps étranger à l'alcali. La seconde hypothèse était donc la vérité. D'ailleurs, ces cristaux furent dissous dans de l'eau bouillante, et une addition d'acide chlorydrique étendu amèna la précipitation d'une poudre blanche qui, après lavage, présenta tous les caractères du corps primitif.

Cependant, ayant repris le pouvoir polarimétrique, je constatai que $\alpha j = +53,8$, le pouvoir avait presque doublé. Cette modification n'a rien d'étonnant. Plus d'un corps organique a en sortant d'une combinaison un pouvoir rotatoire différent de celui qu'il avait auparavant.

Cette combinaison facile avec la potasse m'engagea à traiter par cet alcali le produit jaune impur que j'avais abandonné.

J'ai observé les faits suivants :

J'ai traité la masse de grains jaunâtres par une solution de potasse ; à froid, il ne s'est rien produit ; en élevant la chaleur, le tout s'est dissout, à l'ébullition, en un liquide brun qui, abandonné à lui-même, ne donne aucune cristallisation. Je l'ai alors concentré. Bientôt j'ai vu des masses noirâtres d'apparence huileuse venir nager à la surface ; et, par une concentration plus avancée, il s'est formé une véritable couche goudronneuse. Le liquide ayant été abandonné au refroidissement, cette croûte est devenue un peu dure et a pu être enlevée tout d'une pièce avec un agitateur ; le liquide alcalin inférieur était un peu coloré. La masse noire fut placée dans une capsule et additionnée d'eau distillée froide dans laquelle elle se délaye complétement. Ce liquide trouble examiné au microscope ne montra que des gouttelettes huileuses.

Si on vient à chauffer, tout se dissout, et en abandonnant

au refroidissement, on voit tantôt le liquide brun ne rien laisser précipiter ; d'autres fois à peine la température s'est-elle abaissée de quelques degrés au-dessous du point d'ébullition qu'il se forme une masse cristalline. Cette différence tient à la proportion de potasse qui a été entraînée avec la croûte goudronneuse. Si dans le liquide brun et limpide on ajoute de la potasse, il se forme sur le passage de chaque goutte d'alcali un précipité blanc qui se redissout tant que l'alcalinité n'est pas suffisante.

Le liquide chauffé et refroidi donne comme précédemment une masse cristalline.

Cette masse est, vue au microscope, formée d'une multitude de petites aiguilles en touffes entrelacées, plus ou moins longues, transparentes, incolores, mais enserrant entre elles un liquide brunâtre qui les souille.

La masse est alors jetée dans un petit appareil à déplacement bouché par un tampon de coton : la majeure partie du liquide brun s'écoule ; sur les cristaux encore souillés, on verse de l'eau distillée très-froide qui chasse devant elle l'eau mère impure.

Cette eau mère contient un peu de sel potassique que l'on ne retire qu'avec difficulté.

Quant aux cristaux blancs qui sont restés sur le filtre, ils sont repris et redissous dans l'eau bouillante un peu alcaline. Cette liqueur, additionnée d'un excès de potasse comme plus haut, laisse par refroidissement se former des cristaux de sel parfaitement purs.

Le premier liquide alcalin a emporté avec lui les matières grasses qui empêchaient la cristallisation, les eaux mères ont débarrassé de la matière colorante. Particularité curieuse : ce sel une fois cristallisé est peu soluble dans l'eau froide, mais une fois dissous il y cristallise difficilement. Il devient insoluble dans une solution saturée de potasse. Je ne vois aucun autre acide se comporter de la sorte.

Les liquides de lavages et les eaux-mères doivent être repris, pour donner de nouveaux cristaux. Il faut les purifier par plusieurs cristallisations.

Le sel potassique dissous dans l'eau distillée bouillante a été décomposé par l'acide chlorhydrique et a donné un produit amorphe. Après un lavage suffisant, cette poudre a été dissoute dans l'alcool qui, par évaporation, a abandonné des grains cristallins jouissant de toutes les propriétés que j'ai énoncées plus haut.

Ces grains, étendus sur une lame mince et fondus avec précaution, cristallisent facilement par refroidissement. J'ai étudié leur constitution intime et l'analyse organique répétée plusieurs fois m'a donné comme moyenne (1).

Carbone :	=	69,084
Hydrogène :	=	10,366
Oxygène :	=	20,550

Le sel de potasse est en très-petites aiguilles prismatiques à base carrée que l'on peut obtenir plus grosses en concentrant assez leur solution dans une liqueur potassique.

Ce sel est soluble dans l'eau bouillante, surtout un peu alcaline, insoluble dans une solution trop concentrée de potasse ; la solution aqueuse mousse par l'agitation.

Les cristaux une fois desséchés sont plus difficiles à dissoudre même à l'ébullition. Ils sont très-solubles dans l'alcool qui laisse déposer le sel sous forme d'aiguilles fines et courtes, quelquefois en cristaux aplatis ; très-solubles dans le chloroforme, assez peu dans l'éther. Ces deux véhicules abandonnent ce produit sous la forme de très-petits cristaux. Dans tous ces liquides, la solution est fortement alcaline.

Ce sel paraît se dissocier dans certains cas. Ainsi, si l'on fait bouillir un certain temps sa solution dans l'eau distillée on

(1) Ces analyses ont été faites dans le laboratoire de la pharmacie centrale. Je remercie M. F. Wurtz de son bienveillant concours.

voit bientôt se former des masses floconneuses qui demandent une addition de potasse pour être redissoutes. Le sel potassique dévie à droite le plan de polarisation. Son pouvoir rotatoire moléculaire est de :

$$Aj = + 56,5$$

Ce pouvoir moléculaire diffère de fort peu de ce que j'ai trouvé pour l'acide sortant de sa combinaison. Je n'ai pu prendre la densité du sel.

Chauffé sur une lame de platine, il fond, se boursouffle et brûle avec une flamme fuligineuse. Après une calcination assez forte : 1 gr. du sel préalablement desséché à 120 a laissé un résidu charbonneux pesant 0,155.

La solution de ce résidu est excessivement alcaline, elle est additionnée d'un excès d'acide sulfurique ; le tout est évaporé au bain-marie, pour éviter les pertes par soubresaut, et enfin le nouveau résidu est calciné au rouge, jusqu'à la fusion, de façon à détruire toute trace de charbon et à décomposer le bisulfate qui peut se former.

Le sulfate de potasse ainsi obtenu pesait 0,1275, ce qui représente 0,0685 de potasse (KO) et 0,057 de potassium. La proportion de l'acide par rapport à la base est très-considérable. Son équivalent basé sur cette expérience serait environ 625. Ce chiffre est très-élevé, mais la densité et le point de fusion de cet accide me permettent de supposer que je ne suis pas éloigné de la vérité. Avant de présenter une formule définitive, je veux étudier de la même façon quelques autres sels solubles et insolubles. Cependant, en rapprochant le chiffre que je viens de donner comme équivalent de la constitution centésimale fournie par l'analyse, je crois pouvoir indiquer la formule empirique suivante : $C^{72}H^{64}O^{16}$.

Le sel de potasse desséché serait : $C^{72}H^{63}KO^{16}$, mais je ne présente ces formules que sous toutes réserves.

J'ai obtenu un sel sodique par les mêmes procédés que plus

haut, la soude agissant exactement comme la potasse. Les cristaux sont identiques et jouissent des mêmes propriétés.

Pendant longtemps, j'ai essayé vainement de préparer la combinaison ammoniacale; mon produit ne se dissout pas à froid dans la solution de cet alcali et même un contact très-prolongé ne m'a pas donné de cristaux.

Si j'employais la chaleur, le gaz se volatilisait rapidement. Je songeais donc à expérimenter en tubes fermés, quand je tentai le moyen suivant qui m'a réussi. J'ai dissous l'acide dans l'éther et ai vivement agité avec partie égale d'ammoniaque. Il s'est formé une bouillie qui, au bout de quelque temps, s'est séparée en deux couches, puis après un repos de vingt-quatre heures j'ai aperçu dans le liquide aqueux inférieur un nombre assez considérable de petites masses blanches ressemblant à des centres de cristallisation. Ces masses se montrent en effet au microscope formées par des touffes énormes d'aiguilles très-fines et très-allongées. Ces cristaux sont peu solubles dans l'eau froide; l'eau bouillante les dissout, mais les décompose. L'alcool et l'éther les dissolvent aussi et abandonnent par évaporation une poudre amorphe.

En traitant une solution alcoolique de cet acide singulier par de l'eau de baryte saturée, il se forme un précipité blanc ; si l'on chauffe, ce précipité se réunit en masse visqueuse et une petite quantité se dissout. Par refroidissement cette masse devient dure et cassante. Le liquide filtré et concentré laisse déposer de petites aiguilles prismatiques de sel barytique. Une solution étendue de sel potassique traitée par du chlorure de calcium donne un précipité blanc; je n'ai pas obtenu de cristaux.

J'ai ainsi préparé à l'état amorphe le persel de fer qui est brun, le sel de manganèse qui est d'un blanc de lait le sel de cuivre d'un gris verdâtre, les sels de plomb, de mercure et d'argent d'un blanc plus ou moins gris, en faisant agir des solutions concentrées des sels sur une solution alcoolique de l'acide.

Toutes ces combinaisons sont à étudier et à analyser. La petite quantité que j'ai de chacune d'elles ne m'a permis que des examens sommaires.

Mon savant maître, M. Personne, à qui j'ai communiqué ces recherches, m'a dit avoir retiré des feuilles de sené, une poudre blanche qu'il n'a pas étudiée, mais qu'il croit analogue à cette substance.

C'est à ses produits de décomposition que je suppose due l'odeur particulière des feuilles brûlées. Sa proportion, dans les feuilles sèches de laurier-cerise, est d'environ 5 pour 100. Dans les autres feuilles peu épaisses où je l'ai rencontré, cette proportion me semble un peu moindre, mais elle est toujours supérieure à celle des autres produits gras ou résineux.

Ayant abandonné à l'humidité des feuilles fraîches de laurier-cerise, de pêcher, d'amandier, je les ai vues s'altérer rapidement et se couvrir de moisissures. Quand elles ont été assez modifiées extérieurement, j'en ai fait une teinture et ai pu en retirer l'acide phyllique inaltéré. Déjà d'ailleurs M. Wohl avait vu que des feuilles de maronnier, abandonnées pendant 10 ans sous l'eau, conservaient encore leurs principes résineux et la matière colorante verte.

Donc, dans l'enfouissement des parties végétales, sur la terre humide ou dans les marais, alors que les sucres, les gommes se dissolvent, alors que la cellulose et les matières insolubles se transforment lentement en produits ulmiques, cet acide, uni aux matières grasses en plus petite proportion, résiste à la décomposition. Il doit être retrouvé dans la couche d'humus des forêts et dans les tourbières formées par la submersion des feuilles des végétaux terrestres. Mais y est-il en liberté ou est-il entré dans une combinaison ?

Je vais tâcher, d'ici peu, de résoudre cette question intéressante ;

M. Mulder a extrait des tourbes, diverses résines fusibles,

l'une à 52°, l'autre à 68°, une troisième à 74°. Quelles relations existent entre ces résines et mon produit?

De tous les faits que je viens d'énumérer, il résulte que le produit en grains cristallins retiré du laurier-cerise se comporte comme un acide, mais comme un acide faible.

Pendant la recherche de l'amygdaline dans diverses drupacées, j'avais mis de côté un certain nombre de solutions vertes éthérées. Ces solutions, décolorées et distillées, ont toutes laissé des grains amorphes qui se sont chimiquement comportés comme le produit des feuilles de laurier-cerise. J'ai obtenu des sels de potasse en aiguilles prismatiques, dont la solution, décomposée par un acide, a fourni un précipité blanc fondant à 170° et donnant la même odeur balsamique.

Dans l'étude de la matière colorante jaune qui se forme à l'automne au sein des cellules des feuilles du *pyrus malus*, Berzélius avait vu la solution éthérée abandonner des grains brillants qu'il avait rejetés.

Divers auteurs, en racontant des analyses de parties foliacées de certains végétaux, signalent ces grains brillants précipités par l'évaporation de solutions alcooliques ou éthérées.

Je me suis demandé si leur existence ne pouvait pas être générale dans les végétaux supérieurs. J'ai traité des feuilles d'érable sycomore, des feuilles de lilas, un extrait résineux des feuilles de jaborandi que j'avais sous la main, et j'ai toujours retiré ces mêmes grains cristallins qui, avec la potasse, donnent des aiguilles prismatiques, et, par la chaleur, fournissent des fumées blanches d'une odeur caractéristique.

Je vais continuer à rechercher ce corps dans quelques espèces de toutes les familles végétales. En attendant, le nombre assez grand de feuilles dans lesquelles je l'ai rencontré m'autorise, je crois, à maintenir le nom d'acide *phyllique* que je lui ai assigné.

Je me suis demandé dans quelles parties de la feuille se trouvait contenu l'acide phyllique. Une étude microscopique très-

incomplète des feuilles de laurier-cerise ne me permet de rien affirmer encore. Je signalerai cependant, en passant, la présence dans ces feuilles de cystolithes énormes; les uns en parallélipipèdes simples, les autres en cristaux agglomérés ne se montrant libres qu'à leur extrémité. Ces cristaux sont insolubles dans tous les véhicules, et les acides n'ont aucune action sur eux. Je les crois formés par du sulfate de chaux.

Wiesner, en 1866, communiqua à l'Académie des sciences de Vienne un travail où il chercha à démontrer que la matière résineuse se dépose par couches et sous forme de granulation dans les vaisseaux rayonnés de la moelle et d'autres parties de végétal.

Ces granulations seraient formées par de la résine, de l'amidon, du tannin et une substance que les alcalins et les carbonates alcalins colorent en rouge violet. Pour lui, la résine ne serait pas un produit de sécrétion de la cellule végétale, mais un produit de transformation de l'amidon par l'intermédiaire du tannin (1). J'essaierai de vérifier cette hypothèse en suivant l'apparition de la substance résineuse dans le bourgeon et les jeunes feuilles.

J'ai dit plus haut que M. Lamy avait retiré du *Protococus viridis* un acide particulier auquel il avait donné le nom d'acide phycique. Il l'obtient par l'évaporation d'une solution alcoolique, d'où cet acide se dépose sous forme de grains cristallins pouvant cristalliser sous la forme de cristaux aciculaires groupés en étoiles. Sa densité est égale à 0,876. Le point de fusion est à 136°. Il renferme 3,70 d'azote pour 100. On voit que des différences considérables existent entre le corps de M. Lamy et le mien. J'ai tenu néanmoins à signaler sa découverte. La ressemblance des noms donnés et la forme des grains cristallins peuvent prêter à une confusion.

(1) J'ai constaté que les feuilles de laurier-cerise contiennent une assez forte proportion d'un tannin précipitant en vert noirâtre les persels de fer.

Mes connaissances sur l'acide phyllique et ses combinaisons sont encore bien incomplètes. L'intérêt qui me paraît devoir s'attacher à ce corps me fait un devoir de poursuivre sans retard ces recherches.

Son étude tient à la fois à la chimie et à la physiologie végétale, et je crois qu'elle pourra aussi éclairer quelque peu la formation de certaines petites couches de terrain. J'ai donc l'intention de réunir plus tard, dans un travail d'ensemble, tout ce qu'il me sera possible de découvrir sur ce produit nouveau.

INDEX BIBLIOGRAPHIQUE

MM.

BAUDRIMONT. — *Dictionnaire des falsifications*, art. div.

BÉCHAMP. — *Comptes rendus.* — *Annales phys. et chim.*

BERNARD. — *Arch. gén. de méd.* — *Comptes rendus.*

BERTAGNINI. — *Annalen der chem. u. ph.*, LXXXV, 183; LXXIX, 175; LXXXVIII, 127.

BERTHELOT. — *Eléments de chimie organique.* — *Chimie fondée sur la Synthèse.*

BERZELIUS. — *Traité de chimie.*

BETTE — *Journal de pharm. et chimie*, 3e série, XX, 311; XXV, 239; XXXI, 211.

BOUCHARDAT. — *Comptes rendus*, XIX, 1174. *Annuaire de thérap.* (1846), suppl., 56.

BOUTRON ET ROBIQUET — *Journal de pharm.* (1831), 145.

BUCKLAND. — *Annal. der chem. u. ph.*, LXIX.

BULL. — *Annal. der chem. u. ph.*, LXIX, 145.

CHIOZZA. — *Traité de chimie de Gerhardt*, III, 200.

DORVAULT. — *Officine, Union pharmaceutique, art. div.*

DRAGENDORF. — *Toxicologie*, 352.

DUMAS. — *Traité de chimie.*

FELDHAUS. — *Arch. pharm.* CXIV, 33; CXVI, 41.

FOWNES. — *Ann. der chem. u. pharm.*, LIV, 363.

FREMY ET PELOUZE. — *Traité de chimie.*

A. GAUTIER. — Thèse d'agrégation, Ecole de médecine (1869). *Des Fermentations.*

GEISSELER. — *Ann. der chem. u. pharm.*, XXXVI, 331.

GERHARDT. — *Traité de chimie.*

GERHARDT ET LAURENT. — *Comptes rend. des trav. de chim.*, (1850), 116.

GREGORY. — *Comptes rend. des trav. de chim.*, (1845), 307.

HEUSCHEN. — *Neues Jahrbuch für pharm.*, XXXVIII, 1.

JOURNAL DE CHIMIE MÉDICALE ET TOXICOLOGIE, *art div.*

KEFERSTEIN. — *Jahresb.*, (1855), 679.

LAURENT. — *Ann. de chim. et phys.*, LXV, 202; LIX. 397; I, 306; LXII, 23.

Revue scientifique., X, 120; XVI, 373; XVIII, 197; XIX, 448.

Compt. rend. des trav. de chim. (1845), 33.

Comptes rend. acad., XXII, 789.

LAURENT ET GERHARDT. — *Compt. rend. des trav. de chim.* (1850), 116.

LEPAGE. — *Jonrnal de pharm.*, XIV, 190; XV, 274.

LEHMANN. — *Thèse de la Faculté de Dorpat* (1874).

LIEBIG. — *Annal. der chem. u. pharm.*, XVIII, 319.

LIEBIG ET WÆHLER. — *Annal. de phys. et chim.*, LXIV, 185, 240; LI, 273.

LUDWIG. — *Arch. pharm.*, LXXXVII, 273.

MALAGUTI. — *Leçons de chimie.*

MEHU. — *Annuaire de pharm.* (1875), 261.

ORTLOFF. — *Arch. de pharm.*, XLVIII, 16.

PIRIA. — *Ann. de phys. et chim.*, XLIV, 185.

PELOUZE ET FREMY. — *Traité de chimie.*

QUADRAT. — *Ann. der chem. u. pharm.* (1849), LXXI, 13.

RÉPERTOIRE DE PHARMACIE, *art. div.*

RICHARDSON ET THOMSON. — *Ann. der chem. und pharm.*, XXIX, 180.

RIECKLER. — *Zeitsch für chem.*, t. II, 367, (1866).

ROBIQUET. — *Journal de pharm.*, XXIV, 326.

ROBIN. — Thèse de concours. *Des Fermentations*, (1847).

ROBIQUET ET BOUTRON.—*Ann. de phys. et Chim.*, XLIV, 352; *Journ. pharm.* (1831), 145.

ROBSON. — *Ann. de chem. u. pharm.*, LXXXI, 133.

SCHNEIDER. — Schneider et Vogel. *Comment. z. œsterr. Pharmacop.*

SOUBEIRAN. — *Traité de pharm.*, art. div.

THOMSON ET RICHARSON. — *Ann. de chim. u. ph.*, XXIX, 180.

UNION PHARMACEUTIQUE, *art. div.*

WOEHLER. — *Ann. der chem. u. pharm.*, LXVI, 238.

WOELCKEL. — *Ann. de Poggendorf*, LXII, 444.

WICKE.— *Ann. der chem. u. pharm.* LXXIX, 79; LXXXI, 241. *Journal de pharm. et chim.*, 3e Série, XX, 311; XXV, 239.

WINCKLER. — *Journal de pharm.*, XXV, 189. *Ann. der chem. u. pharm.*, XVIII, 310.

WITTSTEIN. — *Viertelyahrsschr. fur phorm.*, XIII, 373.

WURTZ — *Dictionnaire de chimie.* — *Traité de chimie médicale.*

ZININ. — *Revue scientifique*, III, 44.



TABLE DES MATIÈRES



PARIS. — IMP. VICTOR GOUPY, RUE DE RENNES, 71.